



**Etude de la réactivité des dioxydes métalliques du
groupe IVb en présence de carbone par une approche
(micro)-structurale : Application à la modélisation des
diagrammes de phases ternaires Me-C-O (où Me = Ti,
Zr, Hf)**

Florian Réjasse

► **To cite this version:**

Florian Réjasse. Etude de la réactivité des dioxydes métalliques du groupe IVb en présence de carbone par une approche (micro)-structurale : Application à la modélisation des diagrammes de phases ternaires Me-C-O (où Me = Ti, Zr, Hf). Matériaux. Université de Limoges, 2015. Français. NNT : 2015LIMO0099 . tel-01271089

HAL Id: tel-01271089

<https://theses.hal.science/tel-01271089>

Submitted on 8 Feb 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de doctorat

Université de Limoges

**École Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique,
Énergétique et Aéronautique (ED 522)**

Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface

Thèse pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Discipline / Spécialité : Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée et soutenue par

Florian Réjasse

Le 2 décembre 2015

**Etude de la réactivité des dioxydes métalliques du groupe IVb en présence
de carbone par une approche (micro-)structurale – Application à la
modélisation des diagrammes de phases ternaires Me-C-O
(où Me = Ti, Zr, Hf)**

Thèse co-dirigée par Alexandre Maître et Gilles Trolliard et encadrée par Olivier Rapaud

JURY :

Président du jury

M. LOISEAU Thierry – Directeur de Recherche – UCCS – Université de Lille

Rapporteurs

MME. GUENEAU Christine – Ingénieur HDR – CEA Saclay

M. HEINTZ Jean Marc – Professeur – ICMCB – Université de Bordeaux

Examineurs

M. MAÎTRE Alexandre – Professeur – SPCTS – Université de Limoges

M. TROLLIARD Gilles – Professeur – SPCTS – Université de Limoges

M. RAPAUD Olivier – Maître de Conférence – SPCTS – Université de Limoges



*« There should be no boundaries to human endeavor.
However bad life may seem, while there is life, there is hope. »
Stephen Hawking*



*A mes parents, ma famille
Et plus particulièrement à Aimée*



Les travaux de recherche qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisés au sein du laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS – UMR CNRS 7315) à Limoges.

Je tenais à remercier dans un premier temps Monsieur Thierry Chartier, directeur du SPCTS, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je remercie également Monsieur Thierry Loiseau, directeur de recherche à l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS – UMR CNRS 8181) d'avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je tiens également à exprimer mes profonds remerciements à Madame Christine Guéneau et Monsieur Jean Marc Heintz de m'avoir fait l'honneur de juger ces travaux en qualité de rapporteurs.

Je tiens à adresser de chaleureux remerciements à Messieurs Olivier Rapaud, Gilles Trolliard et Alexandre Maître, pour la qualité de leur encadrement, leur disponibilité, leur soutien durant la période de rédaction ainsi que leurs conseils avisés. Je leur suis profondément reconnaissant de m'avoir fait bénéficier de leur expérience et de leurs compétences scientifiques respectives.

Je remercie Monsieur Rémy Boulesteix pour son encadrement en qualité de tuteur pédagogique dans le cadre de la partie enseignement effectuée en parallèle de ces travaux de recherche.

Je tiens également à remercier toutes les personnes avec qui j'ai eu l'occasion d'interagir durant ces trois années : Olivier Masson pour son aide précieuse dans le domaine de la diffraction des rayons X ainsi que pour sa grande disponibilité à mon égard ; Nicolas Pradeilles pour son aide concernant le frittage flash, Marion Vandenhende, Marina Soustre, Solange Degot, Emeline Renaudie, Etienne Laborde, Richard Maillet et Pierre Carles pour leur aide au quotidien sur les différentes installations du laboratoire m'ayant permis de mener à bien ce travail ainsi que Sébastien Noyau pour son énorme soutien ainsi que ses conseils en matière de diffusion.

J'adresse un grand merci à tous les collègues ayant eu à me supporter durant ce travail : Aénor P, Chantal D, Daniel O, David S, Jospeh D, Julie G, Loick B, Lucie C, Mariana M, Mathias G, Mickaël G, Mirna B, Quitterie MDS, Perrine D, Pierre G, Rémy B, Romain E, Sylvie F, Vanessa O, Yoan G ainsi que tous les doctorants contractuels chargés d'enseignement. Je remercie tout particulièrement mes deux acolytes et amis : Dr Jayanth Channagiri et Dr Fabien Bouzat avec qui nous nous sommes soutenus mutuellement durant cette période.

Enfin, j'aurais une pensée particulière pour ma compagne, mes parents, ma famille et mes amis, qui m'ont toujours montré un soutien indéfectible durant l'accomplissement de cette thèse.



Sommaire



Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	17
CHAPITRE 1. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	21
I PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES ET STRUCTURALES DES SYSTÈMES TI-C-O, ZR-C-O ET HF-C-O.....	21
I.1 PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES CARBURES DU GROUPE IVB	22
I.2 PROPRIÉTÉS STRUCTURALES	23
I.2.1 Les carbures du groupe IVb	23
I.2.2 Les oxycarbures du groupe IVb.....	26
I.2.3 Le dioxyde de titane et les phases de Magnéli	29
I.2.4 Le dioxyde de zirconium	32
I.2.5 Le dioxyde d'hafnium	33
II REACTIVITÉ DES PHASES OXYDES ET DES CARBURES DES MÉTAUX DE TRANSITION DU GROUPE IVB....	34
II.1 REACTIVITÉ DU SYSTÈME TI-C-O	35
II.1.1 La réduction carbothermique du dioxyde de titane	35
II.1.2 L'oxydation du carbure de titane	38
II.2 REACTIVITÉ DU SYSTÈME ZR-C-O	41
II.2.1 La réduction carbothermique de la zircone	41
II.2.2 La réaction ZrC/ZrO_2	43
II.2.3 L'oxydation du carbure de zirconium	45
II.3 REACTIVITÉ DU SYSTÈME HF-C-O.....	47
II.3.1 La réduction carbothermique de l'hafnie	47
II.3.2 L'oxydation du carbure d'hafnium	48
III DEMARCHE SCIENTIFIQUE.....	49
CHAPITRE 2. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....	57
I PRÉSENTATION DES MÉTHODES DE CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUES.....	57
I.1 DIFFRACTION DES RAYONS X	57
I.1.1 Principe général.....	57
I.1.2 Instrumentation	57
I.1.3 Position des raies de diffraction	58
I.1.4 Profils et largeurs des raies	59
I.1.5 Simulations des diagrammes et affinements de paramètres de maille	61
I.2 LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE.....	62
I.2.1 L'interaction électron-matière.....	62
I.2.2 La Microscopie Electronique en Transmission : MET.....	62
I.2.2.1 Préparation des échantillons	63
I.2.2.2 Imagerie conventionnelle	64
I.2.2.3 La diffraction électronique	64
I.2.3 La microscopie électronique à balayage (MEB)	64
I.3 ANALYSE CHIMIQUE ÉLÉMENTAIRE.....	64
I.3.1 Dosage du carbone.....	64
I.3.2 Dosage de l'oxygène.....	65
II SYNTHÈSE DES POUDRES DE CARBURE ET D'OXYCARBURE PAR RÉDUCTION CARBOTHERMIQUE.....	66
II.1 DEMARCHE EXPÉRIMENTALE ET PROTOCOLE DE SYNTHÈSE	66
II.2 CARACTÉRISATION DE LA POUDRE DE NOIR DE FUMÉE	68
II.3 LE SYSTÈME ZrO_2 -C.....	69
II.3.1 La poudre de zircone de départ	69
II.3.2 Traitements thermiques appliqués.....	70
II.4 LE SYSTÈME HfO_2 -C	72
II.4.1 La poudre d'hafnie de départ	72
II.4.2 La cinétique de la réaction	75

II.4.3	Traitements thermiques appliqués.....	75
II.5	LE SYSTEME $\text{TiO}_2\text{-C}$	76
II.5.1	La poudre de dioxyde de titane de départ.....	76
II.5.2	Traitements thermiques appliqués.....	78
III	CONDITIONS D'ETUDE DES REACTIONS $\text{MeO}_2\text{/MeC}$	79
III.1	ELABORATION DES MONOLITHES DE CARBURE DE TITANE ET DE DIOXYDE DE TITANE	80
III.1.1	Principe général du procédé de frittage flash	80
III.1.2	Frittage SPS du carbure de titane.....	82
III.1.3	Frittage du dioxyde de titane	83
III.2	TRAITEMENT DE RECUIT.....	84
III.2.1	Recuits par traitement thermique classique.....	84
III.2.2	Recuit par frittage sous charge : Hot Pressing	85
CHAPITRE 3.	ETUDE DE LA REACTIVITE DES OXYDES ET DES CARBURES DU GROUPE IVB	89
I	LES SYSTEMES Zr-C-O ET Hf-C-O	90
I.1	ETUDE DES MECANISMES REACTIONNELS DE LA REDUCTION CARBOTHERMIQUE DE L'HAFNIE ET COMPARAISON AVEC CEUX MIS EN JEU LORS DE LA REDUCTION CARBOTHERMIQUE DE LA ZIRCONIE	90
I.1.1	Le système $\text{HfO}_2\text{-C}$	90
I.1.1.1	Etude de la réaction par diffraction des rayons X.....	90
I.1.1.2	Etude structurale des mécanismes réactionnels par microscopie électronique en transmission	93
I.1.2	Le système $\text{ZrO}_2\text{-C}$	100
I.2	LE MECANISME REACTIONNEL GENERALISE DE LA REDUCTION CARBOTHERMIQUE D'OXYDES DU GROUPE IVB DE STRUCTURE MONOCLINIQUE	101
I.3	ETUDE DES DOMAINES DE STABILITE DES SOLUTIONS SOLIDES DES OXYCARBURES DE ZIRCONIUM ET D'HAFNIUM	105
I.3.1	Le système Zr-C-O	106
I.3.1.1	Caractérisations structurales	106
I.3.1.2	Caractérisations morphologiques.....	109
I.3.1.3	Caractérisations chimiques.....	111
I.3.1.4	Evolution structurale	114
I.3.1.5	Discussion	115
I.3.2	Le système Hf-C-O	117
I.3.2.1	Caractérisations structurales	117
I.3.2.2	Caractérisations morphologiques.....	119
I.3.2.3	Caractérisations chimiques.....	121
I.3.2.4	Evolution structurale	122
I.3.2.5	Discussion	123
II	LE SYSTEME Ti-C-O	125
II.1	LE SYSTEME PULVERULENT	125
II.1.1	La réduction carbothermique	125
II.1.2	Etude du domaine de stabilité de la solution solide d'oxycarbure de titane	125
II.1.2.1	Caractérisations structurales.....	125
II.1.2.2	Caractérisations morphologiques.....	128
II.1.2.3	Analyses chimiques	130
II.1.2.4	Evolution structurale	131
II.1.2.5	Discussion.....	132
II.2	LE SYSTEME MASSIF / ASSEMBLAGE REACTIONNEL	135
II.2.1	Caractérisations structurales.....	137
II.2.2	Caractérisations microstructurales	141
II.2.3	Discussion	149
III	CONCLUSION.....	153
CHAPITRE 4.	ETUDE THERMODYNAMIQUE DES SYSTEMES TERNAIRES Me-C-O	157
I	LA MODELISATION THERMODYNAMIQUE PAR LA METHODE CALPHAD.....	157
I.1	PRINCIPE DE LA METHODE CALPHAD	158
I.2	CHOIX DES MODELES THERMODYNAMIQUES	159



I.3	LES MODELES THERMODYNAMIQUES EXISTANTS	159
I.3.1	<i>La description des corps purs</i>	159
I.3.2	<i>Les composés stœchiométriques</i>	160
I.3.3	<i>Description des solutions</i>	161
I.3.3.1	Les solutions de substitution désordonnées	161
I.3.3.2	La description des composés et solutions solides ordonnées	163
I.3.3.3	Le modèle associé.....	165
I.3.3.4	Les modèles ioniques.....	166
I.4	LA NOTATION DES STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES	167
I.5	PREVISION THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES ET REPRESENTATION PAR LE CALCUL D'UN DIAGRAMME DE PHASES	169
II	SYNTHESE DES ETUDES THERMODYNAMIQUES MENEES DANS LA LITTERATURE SUR LES SYSTEMES BINAIRES O-M ET C-M	170
II.1	LE SYSTEME C-O-ZR	170
II.1.1	<i>Le diagramme binaire C-Zr</i>	170
II.1.2	<i>Le diagramme binaire O-Zr</i>	173
II.2	LE SYSTEME C-Hf-O.....	175
II.2.1	<i>Le diagramme binaire C-Hf</i>	175
II.2.2	<i>Le diagramme binaire Hf-O</i>	177
II.3	LE SYSTEME C-O-Ti.....	179
II.3.1	<i>Le diagramme binaire C-Ti</i>	179
II.3.2	<i>Le diagramme binaire O-Ti</i>	181
III	EXTRAPOLATION DES SYSTEMES BINAIRES DANS UN SYSTEME TERNAIRE	185
III.1	DEMARCHE SCIENTIFIQUE	185
III.2	PROCEDURE D'OPTIMISATION	186
III.3	MODELISATION DU SYSTEME TERNAIRE C-O-Zr	186
III.4	MODELISATION DU SYSTEME TERNAIRE C-Hf-O	190
III.5	MODELISATION DU SYSTEME TERNAIRE C-O-Ti	192
IV	CONCLUSION.....	196
	CONCLUSION GENERALE	201
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	207
	ANNEXE 1	217
	ANNEXE 2	218
	ANNEXE 3	219
	ANNEXE 4	220
	ANNEXE 5	221
	ANNEXE 6	223
	ANNEXE 7	224
	ANNEXE 8	228
	ANNEXE 9	233



Introduction générale

Introduction générale

Depuis de nombreuses années, les carbures des métaux de transition ont suscité un regain d'intérêt dans les domaines du nucléaire et de l'aéronautique. En effet, en couplant des températures de fusion élevées à d'excellentes propriétés mécaniques, ces matériaux peuvent être utilisés dans des domaines d'application où ils sont soumis à des conditions drastiques de pression et de température. Les carbures du groupe IVb (titane, zirconium et hafnium) ont longtemps été pressentis comme une alternative potentielle aux matériaux à base de carbure de silicium en tant que gaine de combustible dans les réacteurs nucléaires de quatrième génération notamment grâce à leur transparence vis-à-vis des neutrons. Toutefois, ces matériaux sont sensibles aux phénomènes d'oxydation non seulement sous pression atmosphérique mais également en présence d'une faible pression partielle d'oxygène.

En s'incorporant ou en se substituant aux atomes de carbone, l'addition d'oxygène au sein des carbures du groupe IVb conduit à la formation de solutions solides oxycarbures MeC_xO_y . Si toutefois la structure cristalline de ces carbures est conservée, l'ajout d'oxygène modifie non seulement le comportement au frittage de ces matériaux mais également les propriétés thermomécaniques. En effet, la présence d'une quantité importante d'oxygène au sein de la phase oxycarbure induit une accélération de la cinétique de fluage. A l'heure actuelle, le dosage des éléments légers dans une matrice d'éléments chimiques considérés comme lourds ne permettant pas une détermination exacte des compositions de ces phases oxycarbures, la solubilité de l'oxygène au sein de ces matériaux n'a pu être quantifiée de manière précise dans la littérature.

La modélisation thermodynamique des systèmes Carbone-Métal-Oxygène (où $\text{Me} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) nécessite des connaissances cristallographiques et compositionnelles approfondies des solutions solides oxycarbures. Ces calculs prévisionnels trouveraient leur application dans le secteur nucléaire notamment dans le cadre de la définition du comportement des phases carburées ou oxycarbures en conditions incidentelles ou accidentelles. Toutefois, la modélisation par la méthode de calcul semi-empirique Calphad des systèmes ternaires considérés durant cette étude requiert à *minima* l'obtention de données thermodynamiques permettant de décrire les phases constitutives de ces systèmes, ou encore de données diagrammatiques. Le système ternaire Ti-C-O constitue le seul système ayant fait

l'objet, dans la littérature, d'une modélisation thermodynamique par la méthode CALPHAD. Toutefois, cette description n'étant pas en adéquation avec la réalité physique de la solution solide de l'oxycarbure de titane, il est par conséquent nécessaire de tenter d'effectuer une nouvelle optimisation de ce diagramme de phases ternaire.

L'obtention de données thermodynamiques fiables (enthalpies de formation, capacités calorifiques) requiert idéalement l'utilisation de calorimètres pouvant fonctionner à très hautes températures et en l'absence d'oxygène. Ces conditions sont traditionnellement difficiles à atteindre. Par conséquent, dans le cadre du présent travail, il a été choisi de déterminer les domaines de stabilité des oxycarbures de métaux de transition du groupe IVb en utilisant la synthèse par réduction carbothermique d'oxydes pulvérulents pour les systèmes C-O-Zr et C-Hf-O. Cette méthode a également été utilisée pour déterminer l'étendue de la solution solide de l'oxycarbure de titane à haute température. Une étude complémentaire sur monolithes a également été menée sur ce troisième système afin de tenter de déterminer les différentes phases à l'équilibre à plus basse température.

Ce mémoire de thèse est décomposé en quatre chapitres afin de répondre à l'objectif double de ce travail ; à savoir d'une part, l'identification des mécanismes de réduction carbothermique et la mise en place d'une méthodologie fine pour déterminer les stœchiométries des phases oxycarbures synthétisées et, d'autre part, la prévision de l'étendue des solutions solides dans des conditions inatteignables expérimentalement.

Tout d'abord le premier chapitre sera consacré à une revue détaillée de l'état de l'art concernant les propriétés, les structures cristallines mais également l'obtention de phases oxycarbures des métaux de transition du groupe IVb (observés par réduction carbothermique ou durant l'étude des phénomènes d'oxydation). Le second chapitre de ce mémoire sera dédié à la présentation des protocoles et des différentes méthodes de synthèse permettant l'étude des domaines de phases oxycarbures mais également des différentes méthodes de caractérisation mises en œuvre. Les résultats expérimentaux obtenus constituant des données diagrammatiques nécessaires à la modélisation thermodynamique, ceux-ci seront présentés en détail dans le troisième chapitre. Enfin, à la suite d'une revue bibliographique des études menées sur les systèmes binaires Carbone-Métal, et Métal-Oxygène, une première approche des optimisations des diagrammes de phases ternaires C-Me-O sera exposée et discutée dans le quatrième et dernier chapitre.

Chapitre 1

Synthèse Bibliographique

Chapitre 1. Synthèse bibliographique

Ce chapitre s'attache tout d'abord à présenter d'une part, les propriétés physico-chimiques des carbures de titane (TiC), de zirconium (ZrC), d'hafnium (HfC) et, d'autre part, les caractéristiques cristallographiques de ces derniers et de leurs oxydes associés. Par la suite, un bilan des connaissances existantes sur la réactivité des oxydes de titane, de zirconium et d'hafnium ainsi que de leurs carbures associés sera effectué via la description des réactions de carboréduction et d'oxydation. Enfin, ce chapitre mettra en perspective les données existantes dans la littérature et définira les problématiques abordées durant cette étude.

I Propriétés physico-chimiques et structurales des systèmes Ti-C-O, Zr-C-O et Hf-C-O

Les carbures du groupe IVb ne présentent qu'une seule variété polymorphique cristallisant dans un réseau cubique de type NaCl (groupe d'espace Fm-3m). Les cations métalliques en coordinence 6 (Ti, Zr, Hf) forment un réseau cubique à faces centrées dont les sites octaédriques sont occupés par les atomes de carbone (Figure 1).

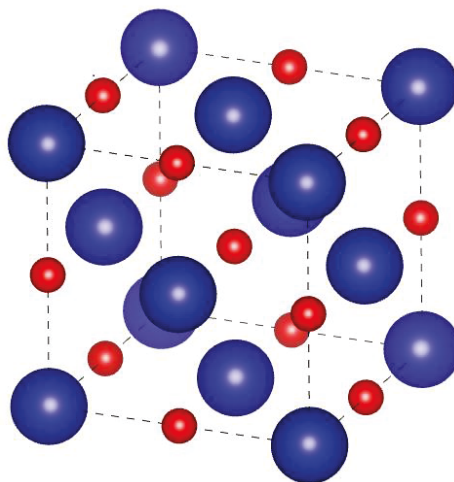


Figure 1 : Représentation schématique de la structure cristallographique idéale des carbures du groupe IVb (bleu : Ti, Zr, Hf, rouge : carbone).

Toutes les structures MeC_x acceptent un écart à la stœchiométrie en carbone, variable selon le système considéré, les sites octaédriques vacants étant considérés comme des lacunes. Par conséquent, la symétrie cubique et le groupe d'espace Fm-3m sont alors conservés quelle que soit la valeur de x .

Les conditions de synthèse influent sur le taux de lacunes observé dans le réseau cristallin des différents carbures. Les valeurs limites basses et hautes de la stœchiométrie en carbone de chacun des systèmes sont compilées dans le Tableau 1.

Matériaux	Valeurs de x	Références
Carbure de titane	0,48-0,99	[1-3]
Carbure de zirconium	0,55-0,98	[1,4]
Carbure d'hafnium	0,50-0,98	[1,5]

Tableau 1 : Limites de l'écart à la stœchiométrie en carbone des carbures du groupe IVb.

I.1 Propriétés physico-chimiques des carbures du groupe IVb

Grâce à leurs excellentes propriétés thermomécaniques et leurs températures de fusion élevées, les carbures du groupe IVb sont considérés comme des céramiques ultra-réfractaires (UHTC : Ultra High Temperature Ceramic). Par conséquent, ils sont prédestinés à des domaines d'application où ils pourront être soumis à de sévères conditions de pression, de température ainsi qu'à d'importantes contraintes mécaniques. En couplant de faibles coefficients de dilatation thermique, des valeurs de dureté Vickers et de module d'Young élevées, ces matériaux sont le siège de faibles déformations lorsqu'ils sont soumis à de fortes contraintes mécaniques. Un récapitulatif non exhaustif de ces différentes propriétés est porté dans le Tableau 2. Les valeurs respectives de dureté et de module d'Young présentées ici ne sont valables qu'à température ambiante. En effet, ces deux propriétés évoluent non seulement avec la température mais également avec l'écart à la stœchiométrie en carbone du carbure. A titre d'exemple, le module d'Young du carbure de zirconium varie de 400 à 300 GPa entre 25 et 2500°C.

Propriétés physico-chimiques	TiC	ZrC	HfC
Masse volumique (kg/m ³)	4,91	6,59	12,67
Température de fusion (°C)	3067	3420	3928
Dureté Vickers (GPa)	28-35	25,9	26,1
Module d'Young (GPa)	410-510	350-440	350-510
Coefficient de dilatation thermique (10 ⁻⁶ /°C)	7,4	6,7	6,6

Tableau 2 : Principales propriétés thermomécaniques des carbures du groupe IVb [6].

A température ambiante, ces matériaux possèdent une bonne inertie chimique vis-à-vis de la plupart des acides qu'ils soient dilués en solution ou concentrés (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄,

HNO₃), ainsi que par rapport aux mélanges d'acides (H₂SO₄ + H₃PO₄). En revanche, le mélange couplant de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique permet une dissolution complète des carbures du groupe IVb [3].

Parallèlement, plongés dans une solution basique de Murakami (mélange de KOH+K₃Fe(CN)₆), les monolithes de carbures peuvent être attaqués en surface afin de réaliser une révélation de joints de grains nécessaire à l'observation microstructurale par Microscopie Electronique à Balayage [7].

Par ailleurs, ces matériaux sont sensibles aux phénomènes d'oxydation à température ambiante. Ces phénomènes sont exacerbés avec l'élévation de température (au-delà de 500°C) et les cinétiques d'oxydation s'avèrent alors accélérées. Ce phénomène fera l'objet d'une attention particulière et détaillée dans la suite de ce chapitre.

I.2 Propriétés structurales

I.2.1 Les carbures du groupe IVb

Le paramètre de maille du carbure de titane fut dans un premier temps estimé à 4,60 Å [8], puis il est désormais admis que cette valeur est proche de 4,33 Å [9–11]. De façon analogue, la valeur du paramètre de maille de ZrC fut tout d'abord approximée aux alentours de 4,76 Å [8] puis ramenée par la suite à 4,70 Å [3,12,13]. Enfin, le carbure d'hafnium possède un paramètre de maille proche de 4,64 Å [1,14].

Les données de la littérature mettent en avant une étroite corrélation entre l'évolution du paramètre de maille des carbures du groupe IVb et leurs teneurs respectives en carbone. Les valeurs de paramètres de maille des carbures de titane, de zirconium et d'hafnium obtenus par diffraction des rayons X en fonction du rapport carbone/métal sont respectivement compilées sur les Figure 2-4.

Il est à noter que la valeur du paramètre de maille de chaque carbure augmente avec la teneur en carbone jusqu'à atteindre un maximum pour des compositions égales à TiC_{0,85}, ZrC_{0,80} et HfC_{0,90}. Lorsque le carbure s'enrichit en carbone au détriment des lacunes, au-delà de ces trois valeurs, le paramètre de maille diminue. La tendance générale de l'évolution du paramètre de maille des carbures du groupe IVb décrit « une courbe en cloche » présentant un maximum.



La seconde théorie proposée par Storms [3] et Sara [12] repose sur la mise en ordre à courte distance des lacunes au sein de la structure des carbures pour des compositions riches en carbone. Ce type d'organisation sous la forme de clusters induirait une diminution du paramètre de maille. Il est cependant à noter qu'aucune étude structurale n'a, à ce jour, confirmé la formation de clusters ordonnés ou non au sein des carbures.



25



cristallographiques contenant autant d'atomes de carbone que de lacunes en site octaédrique [47–51]. La phase haute température ordonnée adopte une structure cubique de groupe d'espace $Fd-3m$ pouvant être décrite comme une séquence de plan (111) d'atomes de carbone présentant alternativement un taux d'occupation égal à $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$. A 770°C , cette phase évolue vers une structure trigonale de groupe d'espace $R-3m$. De plus, Ti_3C_2 et Ti_6C_5 sont deux autres formes ordonnées couramment mentionnées [52–54].

Dans le cas des carbures de zirconium et de façon analogue, les structures Zr_2C , Zr_3C_2 et Zr_6C_5 sont décrites comme des phases ordonnées dérivant d'une transformation hypothétique désordre-ordre du carbure de zirconium [35,55].

Concernant les carbures d'hafnium, seules les phases ordonnées sous-stœchiométriques Hf_3C_2 et Hf_6C_5 sont mentionnées dans la littérature [56,57]. En revanche, la phase ordonnée Hf_2C ($\text{HfC}_{0,50}$) n'est pas décrite comme dans le cas des systèmes mettant en jeu le carbure de titane et celui de zirconium. En effet, la sous-stœchiométrie en carbone admise par Gusev ($\text{HfC}_{0,54}$) dans la structure du carbure d'hafnium, ne permet pas de stabiliser cette phase ordonnée [50]. Ce phénomène est dû à un déficit de lacunes au sein des sites octaédriques de la structure cristalline. Pour des valeurs de x inférieures à 0,54, le matériau se retrouve alors dans un domaine biphasé composé d'une phase de carbure de titane cubique à faces centrées et d'une phase hexagonale compacte d'hafnium métallique.

I.2.2 Les oxycarbures du groupe IVb

L'empilement cubique à faces centrées des carbures du groupe IVb autorise l'incorporation d'atomes d'oxygène ($r_{\text{O}} = 0,66 \text{ \AA}$) dans le réseau lacunaire du carbure ou encore leur substitution aux atomes de carbone présents initialement dans la structure ($r_{\text{C}} = 0,77 \text{ \AA}$). En conservant la symétrie cubique ainsi que le groupe d'espace $Fm-3m$ [58], ces phases de type MeC_xO_y (ou $\text{MeC}_x\text{O}_{1-x}$) sont appelées oxycarbures des métaux de transition.

En mesurant les propriétés thermiques et électriques d'oxycarbures de titane de compositions variables, Ivanov et *al.* [59] mirent en évidence l'influence de la quantité d'oxygène au sein du réseau cristallin sur les propriétés de conductivité. Ces auteurs suggèrent également qu'il existe une corrélation entre l'évolution du paramètre de maille de l'oxycarbure et la variation de stœchiométrie de ces phases. Par la suite, Ouensanga et *al.* [60]

propose une stœchiométrie précise ($\text{TiC}_{0,67}\text{O}_{0,33}$) de l'oxycarbure de titane résultant de la réaction entre l'oxyde de titane Ti_2O_3 et du carbone sous une pression partielle de monoxyde de carbone de 700 Torr. Plus récemment, Tristant et *al.* [61] et Maître et *al.* [62] ont proposé la formule Ti_2OC ($\text{TiC}_{0,50}\text{O}_{0,50}$) pour ce composé défini. Plusieurs autres compositions ($\text{TiC}_{0,56}\text{O}_{0,44}$, $\text{TiC}_{0,6}\text{O}_{0,4}$, $\text{TiC}_{0,7}\text{O}_{0,3}$) sont mentionnées dans la littérature notamment suite aux travaux de Berger et *al.* [63] ainsi que ceux d'Afir et *al.* [64,65]. Par ailleurs, Nishimura et *al.* [66] ont mis en évidence une large variété de compositions d'oxycarbures de titane en démontrant que la solution solide était complète entre les deux composés iso-structuraux : TiO et TiC . En mesurant le paramètre de maille de ces différentes phases oxycarbures, ces auteurs ont établi un abaque représentant l'évolution de celui-ci en fonction de la masse de carbone et d'oxygène au sein de ces composés. Cette idée est également reprise dans la littérature par Neumann et *al.* [10]. Si la notion d'oxycarbure de titane n'est pas clairement établie par ces auteurs, ils mettent en évidence une évolution du paramètre de maille de l'oxycarbure de titane en fonction des taux respectifs de TiC et de TiO contenus dans leurs échantillons. Toutefois, la disparité des résultats entre les études de Nishimura et *al.* [66] et de Neumann et *al.* [10] laisse supposer que la détermination des paramètres de maille requiert une méthodologie précise et que la détermination des compositions chimiques des phases oxycarbures est complexe.

De la même manière que pour le carbure de titane, il est possible d'insérer des atomes d'oxygène au sein de la structure cristalline du carbure de zirconium. Les résultats de Ouensanga et *al.* [67], Gendre et *al.* [68] et Barnier et *al.* [69] mentionnent respectivement dans la littérature trois stœchiométries différentes associées à la limite de solubilité de l'oxygène au sein de la structure du carbure de zirconium (Tableau 3). Il est à noter que les températures de traitement thermique de chacun de ces travaux diffèrent et influent potentiellement sur le taux d'oxygène pouvant être inséré dans la structure. Par ailleurs, Constant et *al.* [13] ont établi un abaque représentant l'évolution du paramètre de maille de l'oxycarbure de zirconium en fonction du pourcentage de ZrC et d'un composé fictif ZrO contenus dans leurs échantillons.

Plus récemment, Hu et *al.* [70] effectuèrent différents traitements thermiques sous argon oxygéné sur des carbures sous stœchiométriques ($\text{ZrC}_{0,6}$) présentant au préalable un ordre lacune/carbone. Ces auteurs observent une diffusion des atomes d'oxygène facilitée au sein des lacunes ainsi qu'une mise en ordre progressive vers une phase de type $\text{ZrC}_{0,60}\text{O}_{0,40}$

présentant un paramètre de maille de 9,3986 Å, c'est-à-dire présentant une sur-structure d'ordre 2 par rapport au sous réseau du carbure.

Références	Composition limite de solubilité de l'oxygène	Température de travail (°C)
Ouensenga [67]	ZrC _{0,83} O _{0,14}	1555
Gendre et <i>al.</i> [68]	ZrC _{0,79} O _{0,13}	1750
Barnier et <i>al.</i> [69]	ZrC _{0,64} O _{0,26}	2000

Tableau 3 : Compilation des valeurs de stœchiométrie des oxycarbures de zirconium à différentes températures.

Enfin, l'oxycarbure d'hafnium n'a fait l'objet que de peu d'études structurales dans la littérature. Les limites de solubilité de l'oxygène au sein du réseau cristallin font encore l'objet de controverses, et semblent dépendre des conditions de synthèse. En effet, quelques travaux [71–74] précisent l'existence d'une phase oxycarbure HfC_xO_y, sans jamais réussir à quantifier précisément les teneurs respectives en carbone et en oxygène. De plus, les conclusions retenues concernant le carbure d'hafnium découlent le plus souvent de comparaisons effectuées avec le carbure de zirconium. Toutefois, Zhelankin et *al.* [72] mentionnent une stœchiométrie correspondant à la quantité maximale de carbone pouvant être inséré dans le réseau de l'oxycarbure proche de HfC_{0,95}O_{0,05}. Ils supposent également que cette composition reste fixe dans une gamme de températures comprise entre 1500°C et 1760°C sous différentes pressions de monoxyde de carbone. En revanche, Kornilov et *al.* [73] tentèrent de quantifier, par mesures calorimétriques, les enthalpies de formation d'oxycarbures dont les taux respectifs de carbone et d'oxygène variaient. Les conditions de synthèse et les températures de traitement thermique permettant d'obtenir ces différentes stœchiométries laissent supposer que la limite de solubilité de l'oxygène est liée à la température de travail à laquelle le système est soumis. Par la suite, Constant et *al.* [74] établissent une corrélation entre l'augmentation du pourcentage d'un composé hypothétique (HfO) dans leurs monolithes et la diminution associée du paramètre de maille de l'oxycarbure d'hafnium. En effet, l'ajout d'oxygène dans la structure cristalline de HfC_xO_y impliquerait un abaissement du paramètre de maille lié au fait que le rayon atomique de l'oxygène est inférieur à celui du carbone. Toutefois, la notion de phase oxycarbure n'est pas mentionnée dans les travaux de Constant et *al.* [74]. Par ailleurs, Liu et *al.* [75] observent durant leur étude une transition allotropique de cette phase entre 1400°C et 1600°C : cette transition est

associée à la transformation de la variété cristalline monoclinique en structure cubique décrite plus communément dans la littérature.

La teneur en oxygène pouvant être incorporée dans le réseau cristallin des oxycarbures des métaux de transition du groupe IVb dépend donc non seulement du système considéré mais également de la température à laquelle est porté le matériau. Cependant, Achour *et al.* [71] ont noté que cette incorporation ne permettait pas une saturation complète en carbone et en oxygène du réseau de l'oxycarbure. En effet, selon ces auteurs, les lacunes dont la teneur augmenterait avec la quantité d'atomes d'oxygène incorporés dans la structure, seraient présentes au sein du réseau cristallin des différents oxycarbures.

I.2.3 Le dioxyde de titane et les phases de Magnéli

Le dioxyde de titane (TiO_2) peut se présenter sous trois variétés allotropiques.

Tout d'abord décrit par Vegard en 1916, la variété rutile présente une structure tétragonale de groupe d'espace $P4_2/mnm$ (Figure 5). Les paramètres de maille préalablement établis ont été plus récemment affinés par Howard *et al.* [76] par diffraction neutronique ($a_r = b_r = 4,594 \text{ \AA}$ et $c_r = 2,959 \text{ \AA}$). Cette structure dérive d'un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont seule la moitié des sites octaédriques est occupée par les ions Ti^{4+} . Les cations métalliques Ti^{4+} sont situés au centre d'octaèdres TiO_6 liés par arrête le long de l'axe $[001]$.

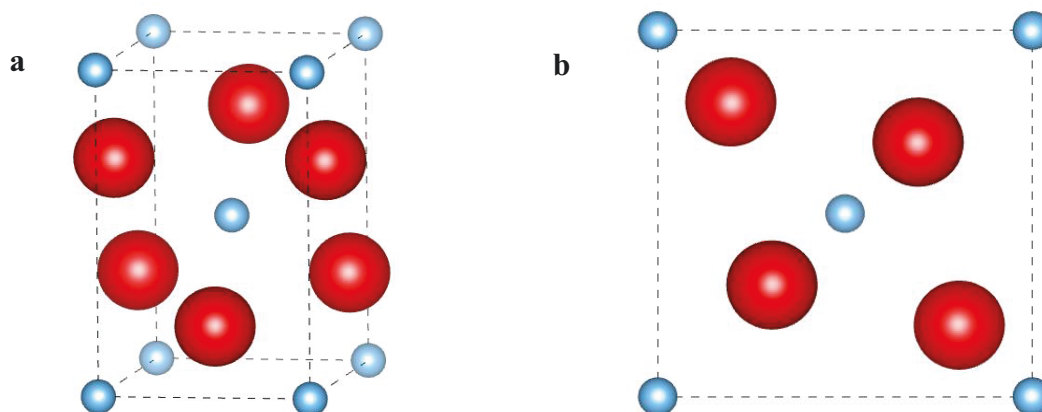


Figure 5 : a - Représentation schématique de la structure cristalline du rutile, b - Projection selon le plan (a,b) (Bleu = Ti, Rouge = O).

La variété anatase présente également une structure tétragonale mais de groupe d'espace $I4_1/amd$ (Figure 6). Les paramètres de maille sont $a_a = b_a = 3,785 \text{ \AA}$ et $c_a = 9,514 \text{ \AA}$ [77]. Cette structure dérive d'un empilement cubique à faces centrées dont la moitié des sites

octaédriques est occupée. Les octaèdres déformés TiO_6 sont liés par sommets au sein d'un feuillet (001) tandis qu'ils sont reliés par les arêtes d'une couche à l'autre.

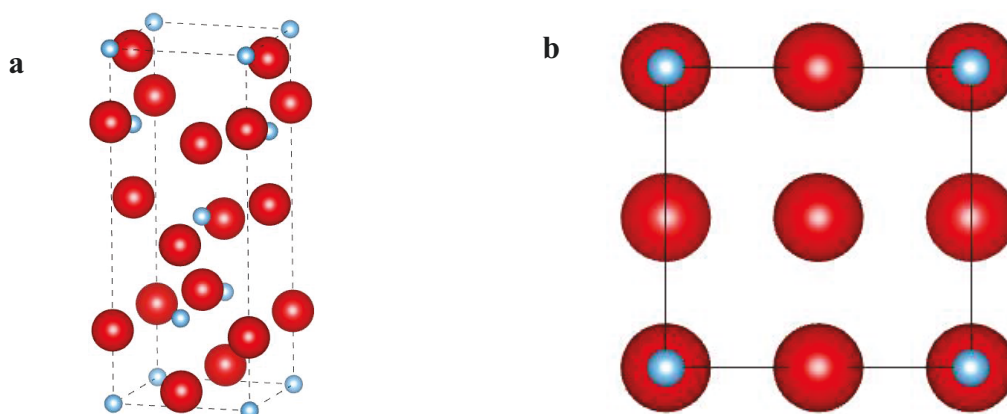


Figure 6 : a - Représentation schématique de la structure cristalline de l'anatase, b - Projection selon le plan (a,b) (Bleu = Ti, Rouge = O).

La variété brookite présente une structure orthorhombique de groupe d'espace $Pbca$ (Figure 7) dont les paramètres de maille sont $a_b = 9,166 \text{ \AA}$, $b_b = 5,436 \text{ \AA}$, $c_b = 5,135 \text{ \AA}$ [78]. Sa structure est constituée d'octaèdres TiO_6 déformés et partageant trois arêtes communes avec les octaèdres attenants.

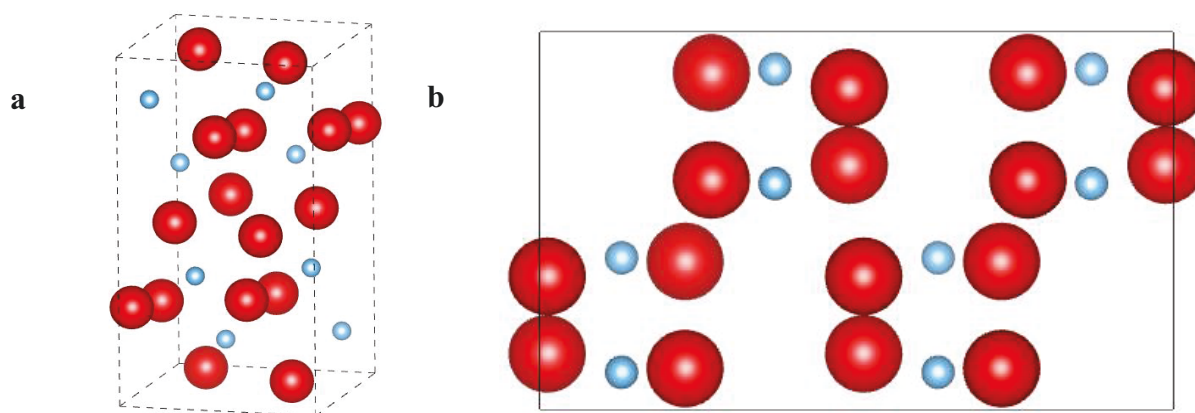


Figure 7 : a - Représentation schématique de la structure cristalline de la brookite, b - Projection selon le plan (a,b) (Bleu = Ti, Rouge = O).

La variété allotropique la plus stable à toutes les températures est la forme rutile, les structures anatase et brookite étant des phases métastables obtenues sous certaines conditions particulières de pression et de température. La température de transition allotropique de l'anatase en rutile dépend de la méthode de synthèse utilisée, de la taille des particules d'oxydes, de l'atmosphère environnante mais également de la quantité d'impuretés présentes sous une forme cationique dans le réseau cristallin telles que les ions Cu^{2+} , Co^{2+} ou encore Fe^{2+} . Ce domaine peut s'étendre sur une large gamme de températures [79–81]. Ainsi, Murray

et *al.* [82] situent la transition anatase-rutile entre 480 et 600°C lorsque la pression est comprise entre 0 et 10 kbar. En revanche, dans une gamme de pression comprise entre 10 et 25 kbar, Vahldiek et *al.* [83] propose une gamme élargie comprise entre 400 et 700°C. Les données de la littérature s'accordent à démontrer que cette transition est irréversible et le caractère restructuratif de celle-ci implique la rupture et la reformation des liaisons Ti-O [84].

Par ailleurs, le dioxyde de titane peut présenter une sous-stœchiométrie en oxygène dont la formule générale est TiO_{2-x} . Une série de composés présentant un ordre lacunaire d'atomes d'oxygène appelée phases de Magnéli ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$) fut découverte suite aux travaux d'Andersson et *al.* dès 1957 [85,86]. Ces structures dérivées de la forme rutile sont analogues aux oxydes de molybdène $\text{Mo}_n\text{O}_{2n-1}$ décrits précédemment dans la littérature [87,88].

Les paramètres de maille des phases $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ avec $2 \leq n \leq 5$ déterminés par Anderson et *al.* [85,86] sont compilés dans le Tableau 4.

Formule	Structure cristalline	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Ti_2O_3	Hexagonale	5,155	5,155	13,607	90	90	120
Ti_3O_5	Monoclinique	9,757	3,802	9,452	93,11	93,11	90
Ti_5O_9	Triclinique	5,569	7,120	8,865	97,55	112,34	108,50

Tableau 4 : Paramètres cristallins des phases Ti_2O_3 , Ti_3O_5 et Ti_5O_9 [85,86].

Le sous-oxyde le plus stable est le pentoxyde Ti_3O_5 dont la structure fut affinée par Asbrink et Magnéli [89]. Ces derniers ont mis en évidence une transition de phase réversible à 120°C qui s'accompagne de la transformation de la variété basse température monoclinique de groupe d'espace $C2/m$ en une structure monoclinique de type anosovite. Plus tard, Onoda [90] reconsidéra cette dernière comme une structure de type pseudo-brookite dont le système cristallin est orthorhombique et le groupe d'espace est C_{mcm} . Par la suite, la structure triclinique du sous-oxyde Ti_4O_7 fut déterminée par Marezio et Dernier [91] et celle de Ti_5O_9 affinée par Anderson et Jahnberg [92].

Ces phases $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ peuvent être décrites comme des formes cristallines plus ou moins riches en oxygène dérivant de la structure cristalline du rutile. Le Page et *al.* [93] présentent ces structures comme des chaînes infinies d'octaèdres TiO_6 selon les directions [100] et [010]. En revanche, selon la direction [001] ces structures présentent n polyèdres de largeur ; cette valeur étant définie par la stœchiométrie du composé. Bursill et Hyde publièrent une étude

détaillée des structures ainsi que des transitions de phases entre les différents sous-oxydes des valeurs de $n > 9$ auquel le lecteur peut se référer [94].

I.2.4 Le dioxyde de zirconium

A pression atmosphérique, la zircone peut se présenter sous trois variétés allotropiques selon la température considérée.

A haute température, la phase stable dérive d'une structure cubique de type fluorine CaF_2 , de groupe d'espace Fm-3m et dont le paramètre de maille s'approche de 5,135 Å [95]. Les ions Zr^{4+} en coordinence 8 forment un réseau cubique dont la totalité des sites tétraédriques sont occupés par les anions O^{2-} eux-mêmes entourés de 4 cations (Figure 8).

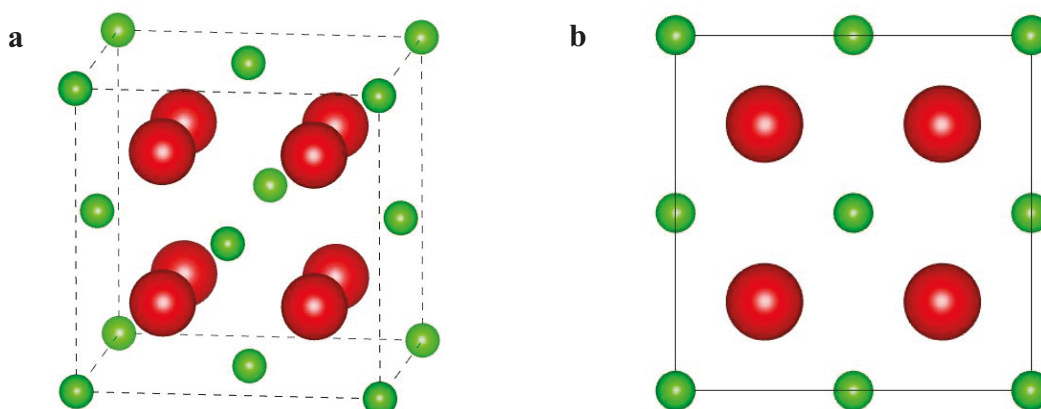


Figure 8 : a - Représentation schématique de la structure cristalline de la zircone cubique, b - Projection selon le plan (a,c) (Vert = Zr, Rouge = O).

Au voisinage de 2380°C, cette phase subit une transition allotropique vers une structure tétragonale de groupe d'espace $\text{P4}_2/\text{nmc}$ (Figure 9) dont les paramètres de maille sont respectivement $a_t = b_t = 3,64$ Å et $c_t = 5,27$ Å [96].

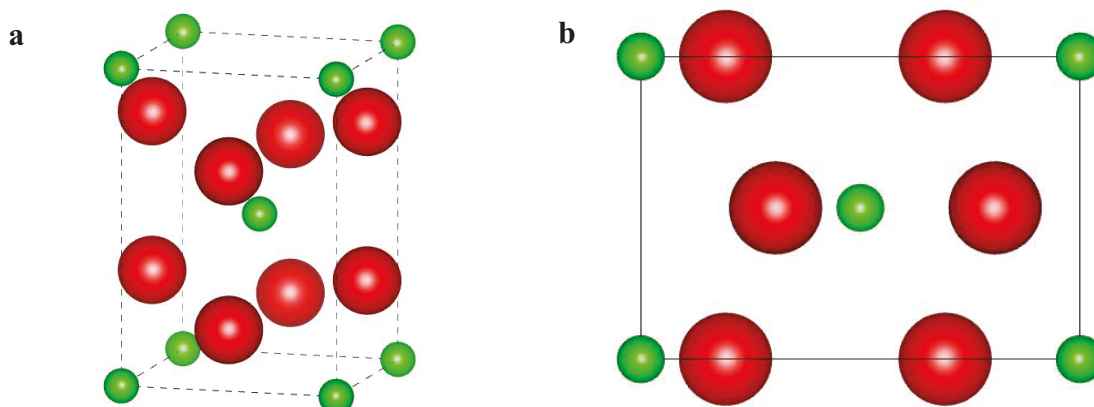


Figure 9 : a - Représentation schématique de la structure cristalline de la zircone tétragonale, b - Projection selon le plan (a,c) (Vert = Zr, Rouge = O).

Une seconde transition de phase vers une structure monoclinique (de groupe d'espace $P2_1/c$) est observée aux alentours de 1200°C (Figure 10). Les paramètres de maille de cette dernière sont $a_m = 5,147 \text{ \AA}$, $b_m = 5,205 \text{ \AA}$ et $c_m = 5,314 \text{ \AA}$ avec $\beta = 99,2^\circ$ [95]. Elle s'accompagne d'une variation de volume de l'ordre de 3 à 5 % induisant des contraintes importantes au sein du matériau. Dans la littérature, cette transition de phase $t \rightarrow m$ fut qualifiée de martensitique par analogie aux systèmes métalliques [97,98]. Les mécanismes des déplacements atomiques élémentaires induits lors de ces transitions de phase ont été récemment décrits et modélisés en accord avec la théorie des groupes [98]. Une trempe ne permettant pas de stabiliser les deux variétés hautes températures, il est possible d'obtenir à température ambiante de la zirconne cubique ou tétragonale par dopage [99–101].

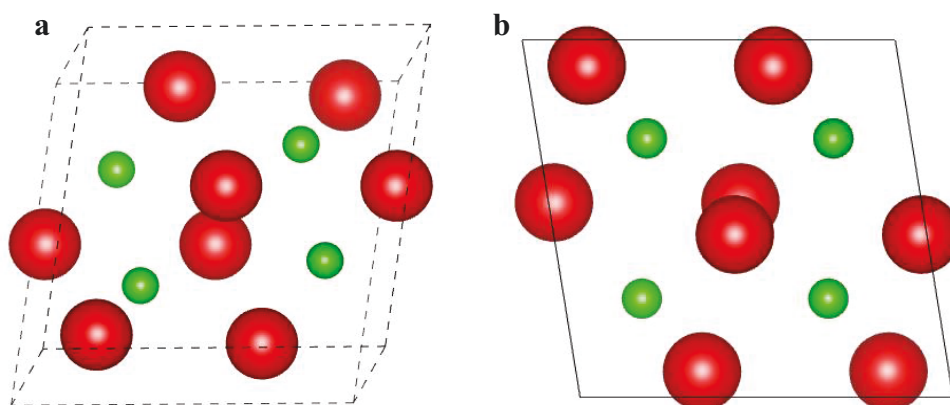


Figure 10 : a - Représentation schématique de la structure cristalline monoclinique de la zirconne, b - Projection selon le plan (a,c) (Vert = Zr, Rouge = O).

I.2.5 Le dioxyde d'hafnium

Adam et Rogers [102] furent les premiers à admettre que le dioxyde d'hafnium, autrement appelé hafnie (HfO_2), présentait des similitudes avec la zirconne. En effet, en coordinence [7], les rayons des deux cations métalliques Zr^{4+} et Hf^{4+} semblent très proches selon l'échelle établie par Shannon et Prewitt (respectivement 0,76 et 0,78 Å) [103]. De plus, les valeurs respectives d'électronégativité sont elles aussi très similaires (1,23 pour Hf et 1,22 pour Zr). L'hafnie est un composé isotype de la zirconne qui peut donc se présenter sous trois variétés cristallines à pression atmosphérique : cubique, tétragonale et monoclinique. Par conséquent, le lecteur pourra se référer aux Figures 8-10 afin de visualiser les représentations schématiques de ces différentes structures.

La phase cubique de type fluorine (groupe d'espace Fm-3m) n'a fait l'objet que de très peu d'études dans la littérature du fait de la température très élevée liée à son domaine

d'existence (au-delà 2520°C) [104–107]. Par conséquent, la valeur exacte du paramètre de maille se situe dans un domaine compris entre 5,11 Å et 5,53 Å. A plus basse température, la structure tétragonale de groupe d'espace $P4_2/nmc$ a pour paramètres de maille respectifs $a_t = b_t = 3,5775$ Å et $c_t = 5,1966$ [108]. En dessous de 1830°C, la structure cristalline de l'hafnie est monoclinique de groupe d'espace $P2_1/c$ avec $a_m = 5,1126$ Å, $b_m = 5,1722$ Å et $c_m = 5,2948$ Å [109].

II Réactivité des phases oxydes et des carbures des métaux de transition du groupe IVb

Les carbures des métaux de transition du groupe IVb peuvent être obtenus par deux voies de synthèse dites traditionnelles : la réaction de type SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis) et la réduction carbothermique de dioxydes.

La première voie de synthèse évoquée ci-dessus met en jeu un métal de transition Me et le carbone selon la réaction 1.1, et permet d'obtenir des carbures quasi-stœchiométriques :



Par cette méthode, il est également possible de contrôler la sous-stœchiométrie en carbone en ajustant la quantité de réactifs de départ. Toutefois, à l'état pulvérulent, le titane, le zirconium et l'hafnium métalliques possèdent un caractère pyrophorique. Par conséquent, ce type de synthèse requiert un dispositif pouvant atteindre des températures proches de 2000°C ainsi qu'un système de vide très poussé.

La réduction carbothermique, autrement nommée carboréduction, est la voie de synthèse industrielle la plus couramment utilisée dans la production de carbures. Cette réaction met en jeu d'une part, un dioxyde et, d'autre part, le carbone généralement sous la forme de noir de fumée ou de graphite, pour produire un carbure ainsi qu'un dégagement gazeux de monoxyde de carbone selon la réaction suivante :



En 1893, Acheson fut l'un des premiers à développer un procédé [110] à l'échelle industrielle permettant de produire du carbure de silicium à partir d'un mélange de silice (SiO_2), de coke de pétrole, de sciure et de sel. Ce procédé fut par la suite, étendu au carbure de

bore (B_4C), de tungstène (WC), de titane (TiC) et de zirconium (ZrC) grâce à l'utilisation des fours poussants à lit fluidisé.

A l'heure actuelle, la réduction carbothermique des métaux de transition du groupe IVb a fait l'objet de nombreux travaux dans la littérature. Les auteurs ont tenté de comprendre les mécanismes réactionnels régissant la carboréduction afin de pouvoir améliorer les propriétés morphologiques ainsi que la granulométrie des poudres synthétisées. La plupart de ces études mentionnent l'existence d'une phase intermédiaire prenant la forme d'un oxycarbure, précédemment présenté dans la partie I.2.2, dont la stœchiométrie évolue au cours de la réaction.

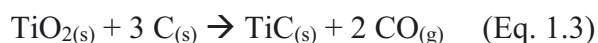
Par ailleurs, les références bibliographiques traitant de l'oxydation des carbures du groupe IVb sont également nombreuses dans la littérature. Les carbures étant placés dans une atmosphère oxygénée, la diffusion de l'oxygène induit une variation de leur stœchiométrie en carbone et en oxygène.

La compréhension des mécanismes régissant la carboréduction d'oxydes et à l'inverse ceux régissant l'oxydation des carbures apparaît comme une étape préliminaire importante dans la détermination des domaines de stabilité des solutions solides oxycarburees des trois systèmes étudiés. Par ailleurs, ces données mécanistiques seront pertinentes durant l'étape d'établissement des diagrammes de phases associés.

II.1 Réactivité du système Ti-C-O

II.1.1 La réduction carbothermique du dioxyde de titane

Moissan [111] fut l'un des premiers auteurs à s'intéresser à la réduction carbothermique du dioxyde de titane. Par la suite, Brantley et Beckmann [112] ont suivi la carboréduction de TiO_2 sous vide ainsi que l'influence de la pression de monoxyde de carbone gazeux dans l'enceinte de travail. Ces travaux furent repris par Meerson et Krein [113] afin de mieux comprendre les mécanismes réactionnels régissant la réaction globale (Eq. 1.3).



Ils démontrèrent que l'abaissement de la pression de monoxyde de carbone entraînait dans un premier temps la formation de deux phases intermédiaires : l'oxyde de titane TiO et le titane métallique. La forme métallique du titane réagirait dans un second temps avec le carbone résiduel pour former un carbure de titane stœchiométrique et s'apparenterait à une réaction de type SHS évoquée précédemment.

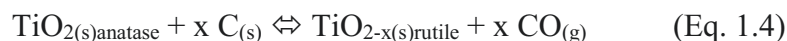
Par la suite, plusieurs études ont mentionné la formation de phases intermédiaires prenant la forme sous-oxyde de Magnéli de formule Ti_nO_{2n-1} . Kutsev et *al.* [114] observent la formation du sous oxyde Ti_3O_5 précédant la formation d'un oxycarbure TiC_xO_y en présence d'un excès de carbone. En revanche, lorsque le système se retrouve déficitaire en carbone, ces auteurs suggèrent la formation d'un autre sous-oxyde de formule Ti_2O_3 . De plus, Samsonov [115] suggère une réduction progressive du sous-oxyde Ti_3O_5 en Ti_2O_3 puis TiO lors de la carboréduction.

Ouensanga [11] fut le premier auteur à déterminer par analyse chimique élémentaire la stœchiométrie de l'oxycarbure formé après réduction du dernier sous-oxyde et estima celle-ci proche de $TiC_{0,67}O_{0,33}$. Par la suite, les résultats obtenus par Tristant et *al.* [61] justifiaient la présence d'une phase de Magnéli Ti_3O_5 durant le début de la réaction. Cependant, en reliant l'évolution du paramètre de maille à la composition chimique de l'oxycarbure, la même équipe de recherche propose une stœchiométrie différente : Ti_2OC (ou $TiC_{0,50}O_{0,50}$). Berger et *al.* [31, 32] observèrent par analyses chimiques élémentaires non seulement une phase Ti_3O_5 mais également une phase Ti_2O_3 . La stœchiométrie de la phase oxycarbure formée après réduction des sous-oxydes ($TiC_{0,68}O_{0,32}$) est en bon accord avec celle obtenue par Ouensanga. Ces études s'accordent à décomposer le mécanisme réactionnel en trois grandes étapes régies par le transport gazeux de monoxyde de carbone. En se basant sur ces considérations, Lefort et *al.* [117], Maître et *al.* [118], et Lee et *al.* [119] ont tenté de comprendre l'influence de la granulométrie des poudres de départ sur les caractéristiques des carbures synthétisés.

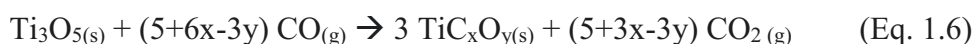
La majeure partie de ces travaux se sont focalisés sur les aspects cinétiques et thermodynamiques de la réaction de carboréduction. Une des seules études microstructurales visant à comprendre les mécanismes de cette réaction fut entreprise par David et *al.* [120]. En faisant varier le temps et la température de traitement thermique ainsi qu'en mesurant la perte de masse liée au dégagement de monoxyde de carbone, plusieurs échantillons de poudre ont été obtenus à différents avancements ξ de la réaction. Ces derniers ont été caractérisés par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission. En corrélant l'évolution

du paramètre de maille avec l'avancement de la réaction ainsi qu'en identifiant les différentes phases contenues dans chaque échantillon, ces auteurs ont proposé un mécanisme réactionnel composé de trois étapes distinctes :

Dans un premier temps ($0 < \xi < 0,39$), les cristallites d'anatase (TiO_2) se transforment en phases de Magnéli ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$) désordonnées lors d'une réaction purement reconstructive. Au début de la réaction ($\xi = 0,12$), les études par microscopie électronique en transmission montrent que cette transformation s'accompagne d'un grossissement important des cristallites de dioxyde. A ce stade, les cristallites obtenues correspondent déjà à la phase rutile au sein de laquelle une importante concentration de défauts plans est observée. La mise en place de ces défauts de type Wadsley correspond à l'expression de la sous-stœchiométrie qu'acquière alors le dioxyde de titane selon l'équation 1.4.



Lorsque le degré d'avancement augmente ($\xi = 0,39$), les défauts plans s'ordonnent pour former les phases de Magnéli. Le degré de sous-stœchiométrie en oxygène au sein du sous-oxyde est lié à la périodicité des défauts au sein de la surstructure. Une série de microphases de type $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, est alors observée au sein de laquelle n exprime le nombre de plans de structures rutile entre chaque défaut plan. Les premiers termes formés correspondent aux valeurs élevées de n (faible écart à la stœchiométrie par rapport à TiO_2) : $\text{Ti}_{11}\text{O}_{21}$, Ti_9O_{17} , Ti_7O_{13} . Ces phases évoluent progressivement au cours de la réduction carbothermique vers des termes correspondant aux faibles valeurs de n selon l'équation 1.5. Le dernier terme formé au cours de la réaction est Ti_3O_5 . Ce n'est qu'une fois que le terme ultime de la réduction est atteint que la réaction de formation des carbures opère selon l'équation 1.6.



Cette réaction se produit entre $0,39 < \xi < 0,8$ et forme un oxycarbure primaire riche en oxygène. Ces oxycarbures primaires sont exempts de dislocations en deçà de $\xi = 0,8$. Le sous-oxyde Ti_3O_5 ayant été entièrement consommé, il ne subsiste que l'oxycarbure primaire au contact du noir de fumée.

La troisième étape correspond à la réduction de l'oxycarbure primaire au contact du carbone résiduel pour former un oxycarbure secondaire riche en carbone. Cette réaction d'enrichissement de l'oxycarbure en carbone est assistée par la mobilité des dislocations qui se sont développées au cours de cette troisième étape.

II.1.2 L'oxydation du carbure de titane

Dans la littérature, de nombreux auteurs ont suivi la cinétique d'oxydation du carbure de titane à différentes températures, engendrée par différentes pressions partielles d'oxygène sur des poudres [121–123], des monocristaux [121,124–129] ou encore des massifs [130–135]. En effet, les mécanismes régissant le phénomène d'oxydation des carbures diffèrent selon la morphologie des échantillons considérés.

Le Tableau 5 regroupe les principales caractéristiques physico-chimiques des poudres de TiC oxydées. En suivant par analyses thermogravimétriques le gain de masse lié à l'oxydation, Stewart et Cutler [121] Shimada et *al.* [122] et Shimada [123] ont montré que la température est un paramètre qui influence non seulement les mécanismes intervenant lors de ce processus mais également le régime d'oxydation.

Matériaux (Compositions)	Gaz réactif	Pression gaz (kPa)	Température (°C)	Produits d'oxydation	Références
TiC _{1-x} poudre	O ₂	0,8-86	600-850	TiO ₂ ^{ru}	[121]
TiC _{1-x} poudre x=0,97	O ₂ /Ar	3,9-16	400	Ti _x O, TiO, Ti ₂ O ₃ , Ti ₃ O ₅ , Ti ₄ O ₇ , TiO ₂ ^{ru}	[122]
TiC _{1-x} poudre x=0,97	O ₂ /Ar	2-60	400-600	TiC _x O _y TiO ₂ ^{an}	[123]
			600-700	TiC _x O _y , TiO ₂ ^{an} , TiO ₂ ^{ru}	
			700-800	TiC _x O _y , TiO ₂ ^{an} , TiO ₂ ^{ru}	
			800-900	TiC _x O _y , TiO ₂ ^{ru}	

Tableau 5 : Principales caractéristiques physico-chimiques des poudres de TiC oxydées.

En réalisant des mesures en régime isotherme, en dessous de 420°C, Shimada et *al.* [122] associent la première étape de ce processus à l'incorporation d'oxygène dans le réseau cristallin de TiC. En se substituant aux atomes de carbone, les atomes d'oxygène modifient la stoechiométrie du carbure de titane initial pour former un oxycarbure TiC_xO_y. De plus, l'observation des poudres par diffraction électronique indique la présence de sous-oxydes de type TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅ ou encore Ti₄O₉. La deuxième étape est caractérisée par l'apparition

d'oxyde de titane amorphe. L'étape suivante est associée à sa cristallisation sous forme d'anatase ainsi qu'à l'expansion et au grossissement de la couche de cette phase induisant des contraintes et des fissures. Ces auteurs ont également mis en avant, en régime isotherme, pour des températures supérieures à 420°C, une accélération de la cinétique d'oxydation. Par ailleurs, en régime anisotherme, Shimada [123] montre que l'oxydation des poudres de TiC suit le même schéma réactionnel que celui évoqué précédemment en régime isotherme.

Les différentes conditions expérimentales utilisées pour oxyder des monocristaux de carbure de titane sont présentées dans le Tableau 6.

Matériaux (Compositions)	Gaz réactif	Pression gaz (kPa)	Température (°C)	Produits d'oxydation	Références
TiC _{1-x} monocristal	O ₂	86	900-1000	TiO ₂ ^{ru}	[121]
TiC monocristal	O ₂ , O ₂ /Ar	0,01 1,3-40 96	1015 815-1215 690-1015	TiO ₂ ^{ru} TiO ₂ ^{ru} TiO ₂ ^{ru}	[124]
TiC _{0,93} monocristal	O ₂ /Ar	0,024	835	TiC _x O _y TiO ₂ ^{ru}	[125]
TiC monocristal	O ₂ /Ar	0,08	1500	TiC _x O _y , C, Ti ₃ O ₅ , TiO ₂ ^{ru}	[126]
TiC _{0,97} monocristal	O ₂	0,009	20-1020	TiC _x O _y , TiO ₂ ^{ru}	[128,129]

Tableau 6 : Principales caractéristiques physico-chimiques des monocristaux de TiC oxydés.

Dans un premier temps, Stewart et Cutler [121] démontrèrent le caractère quasi-parabolique de la cinétique d'oxydation des monocristaux de TiC. Ils supposèrent également qu'un phénomène de diffusion de l'oxygène au sein du sous réseau lacunaire du carbone se produisait préalablement à la formation de la couche de dioxyde de titane. Selon les mêmes auteurs, une interphase se formerait entre la couche de TiO₂ et la couche d'oxycarbure de titane TiC_xO_y dérivant d'une structure rutile et contenant vraisemblablement une quantité non négligeable de carbone.

Par la suite, Belluci et *al.* [125,127,128] et Kiyono et *al.* [126] confirment la formation d'une interphase d'oxycarbure de titane au début du processus d'oxydation. Par Microscopie Electronique en Transmission, ces derniers ont mis en avant l'importance des plans cristallins soumis au flux d'oxygène des monocristaux de carbure de titane distinguant d'une part, les familles de plans (100) et (111) et, d'autre part, la famille de plans (110). La cinétique d'oxydation s'avère être 1,7 fois plus rapide selon les plans de clivage 100 et 111 obtenus mécaniquement. Ce résultat peut être expliqué par l'étroite corrélation cristallographique

existant entre les plans cationiques (100) et (111) de la structure du carbure de titane et les plans (200) du rutile. Par ailleurs, ces auteurs démontrèrent que les plans (110) induisaient la formation d'une phase lamellaire de formule Ti_3O_5 causée par la désorientation cristallographique avec les plans (200) de la structure du rutile.

Les différentes études cinétiques et microstructurales d'oxydation effectuées sur des massifs (Tableau 7) ont démontré par analogie avec les poudres et les monocristaux, que le comportement parabolique à basse température des courbes obtenues par thermogravimétrie correspondait à la formation de l'oxycarbure de titane TiC_xO_y .

Matériaux (Compositions)	Gaz réactif	Pression gaz (kPa)	Température (°C)	Produits d'oxydation	Référence
TiC_{1-x} fritté à 98%	O_2/Ar $O_2/H_2O/Ar$	5/95 5/5/90	900-1200	TiC_xO_y , TiO_2^{ru}	[130]
TiC_{1-x} ($x=0,97$, fritté à 97%)	O_2	~100	900-1000	TiO_2^{ru}	[131]
TiC_{1-x} (fritté à 97%)	O_2 (balayage)	~100	300-450 450-700 700-1000	TiO_2^{ru} Non identifié TiO_2^{ru}	[132]
TiC_{1-x}	Air	~100	700 800-900 1000 1100 1200	TiO , Ti_2O_3 TiO , Ti_2O_3 , TiO_2^{an} , TiO_2^{ru} Ti , TiO , Ti_2O_3 , TiO_{2-x}^{ru} , TiN Ti , TiO , Ti_3O_5 , TiO_2^{ru} , TiN Ti , TiO , TiO_2^{ru}	[133]
TiC_{1-x} ($x=0,94$, fritté à 97%)	O_2	98 98 0.01-30	700-800 900-1200 1100	TiC_xO_y , Ti_2O_3 , TiO_2^{ru} TiC_xO_y , TiO_{2-x} , TiO_2^{ru} TiC_xO_y , TiO , TiO_{2-x} Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , TiO_2^{ru}	[134]
TiC_{1-x} ($x<0,01$ fritté à 99,5%)	O_2	0,13-13	500 600 700	TiC_xO_y TiC_xO_y , TiO_2^a TiC_xO_y , TiO_2^a , TiO_2^{ru}	[135]

Tableau 7 : Principales caractéristiques physico-chimiques des monolithes de TiC oxydés.

A ce stade du processus, l'oxydation de TiC serait régie par le phénomène de diffusion de l'oxygène au sein du carbure. Shimada et *al.* [130] ont montré qu'en régime isotherme, à partir de 1100°C, la prise de masse suivait un comportement linéaire durant l'oxydation des monolithes de TiC au préalable frittés par pressage isostatique à chaud (HIP). Ces résultats ont été confirmés par les travaux de Lavrenko et *al.* [134] et de Shabalin et *al.* [135]. Cependant, la limite en température séparant le domaine parabolique et le domaine linéaire semble différer selon les conditions expérimentales. La majeure partie de ces travaux fait

mention de l'apparition d'une couche de rutile à la surface des massifs. En revanche, la présence de sous-oxydes de Magnéli n'est mentionnée dans la littérature que dans les travaux de Voitovich et *al.* [133] et Lavrenko et *al.* [134]. Ces derniers précisent que ces phases ne sont observées que sous des pressions très basses en oxygène ($P_{O_2} = 0,13$ kPa) et dans une gamme de température comprise entre 700 et 800°C.

II.2 Réactivité du système Zr-C-O

II.2.1 La réduction carbothermique de la zircone

Au début des années 50, de manière analogue au carbure de titane, de nombreux auteurs se sont intéressés à l'étude des mécanismes réactionnels de la réduction carbothermique de la zircone. Meerson et *al.* [136] ainsi que Samsonov et *al.* [115] ont montré que l'augmentation de pression de monoxyde de carbone dans l'enceinte de travail facilitait la réaction de carboréduction. A partir de ces observations, ils proposèrent un mécanisme réactionnel analogue à celui observé lors de la réduction carbothermique de TiO_2 ; à savoir le passage par un sesquioxyde de formule Zr_2O_3 , puis ZrO et, enfin, la formation du carbure de zirconium.

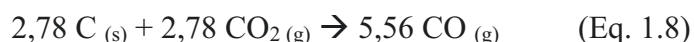
Par la suite, Kutsev et *al.* [137] démontrèrent que l'obtention, en fin de réaction, d'un carbure de zirconium exempt de toute trace d'oxygène s'avérait difficile et supposèrent en premier, l'existence d'un oxycarbure de zirconium de formule $ZrC_{0,71}O_{0,08}$.

Dans les années 90, la cinétique de la réaction de carboréduction fut l'objet de plusieurs études visant à approfondir les mécanismes réactionnels. Maître et *al.* [138] proposèrent un mécanisme composé de deux étapes distinctes en se basant sur l'évolution du paramètre de maille de l'oxycarbure de zirconium en fonction de l'avancement de réaction. Durant la première étape, le paramètre de maille de ZrC_xO_y étant quasi constant, il a été admis que la stœchiométrie de l'oxycarbure est invariante. En revanche, pour un avancement ξ supérieur à 0,8, le paramètre de maille augmente brusquement traduisant une variation du taux d'oxygène et de carbone au sein de l'oxycarbure. Cette augmentation brutale du paramètre de maille peut être justifiée par le fait que le rayon atomique du carbone est supérieur à celui de l'oxygène. En d'autres termes, cette seconde étape est donc associée à un enrichissement progressif en carbone d'un oxycarbure primaire en un oxycarbure secondaire quasi stœchiométrique. Les conclusions de cette étude menèrent Maître et *al.* à considérer que le

mécanisme réactionnel le plus probable correspondait à la croissance de la phase oxycarbure autour des grains de zircone selon la réaction globale suivante :



Cette réaction correspond en fait à la somme de deux réactions partielles se produisant sur deux sites réactionnels distincts et faisant intervenir des phases gazeuses. La première réaction est associée à l'oxydation du carbone selon l'équilibre de Boudouard :



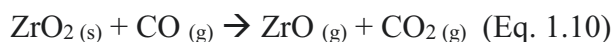
Le monoxyde de carbone produit par la première réaction partielle serait ensuite réutilisé à la surface des grains de zircone permettant la formation de l'oxycarbure accompagnée d'un dégagement gazeux de dioxyde de carbone :



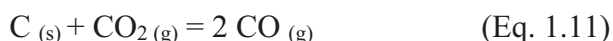
Plus récemment, certains auteurs ont tenté, de façon analogue à la carboréduction de TiO_2 , de comprendre les mécanismes régissant cette réaction par une approche structurale [139–141]. L'apport de la microscopie électronique en transmission ainsi qu'une analyse fine des résultats obtenus par diffraction des Rayons X sur les différents lots de poudres synthétisés à différents avancements de réaction ont permis de démontrer le caractère purement restructuratif de cette réaction. En effet, les différentes observations effectuées par microscopie électronique en transmission ont montré que le contact entre les particules de zircone et le carbone, sous forme de noir de fumée, était non réactif et impliquait l'intervention de vecteurs de transport gazeux permettant la formation du produit de réaction.

La première étape de la réaction correspond à la déstabilisation des réactifs de départ couplée à la nucléation d'une phase oxycarbure.

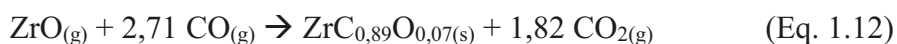
Sur le premier site réactionnel, les particules de zircone acquièrent un caractère automorphe et expriment des marches cristallines selon les familles de plans les plus denses de la structure monoclinique (à savoir (100) et (111)). La zircone se déstabiliserait en rompant, à l'aplomb des marches, les liaisons Zr-O, puis libérerait sous forme gazeuse du monoxyde de zirconium :



Sur le second site réactionnel, le noir de fumée serait consommé de la même manière que durant l'étude de la carboréduction de TiO_2 et libérerait du dioxyde de carbone selon :



Parallèlement à la déstabilisation des réactifs, il se produirait un phénomène de nucléation d'une phase d'oxycarbure riche en carbone de formule $\text{ZrC}_{0,89}\text{O}_{0,07}$ au sein du carbone selon l'équation :



Dans un second temps, en diffraction des rayons X, le déplacement des raies de l'oxycarbure de zirconium vers les faibles angles, entraînant l'évolution brutale du paramètre de maille serait associé comme le soumettait auparavant Maître et *al.* [138], à la maturation de l'oxycarbure primaire en un oxycarbure secondaire plus riche en carbone. Dans ce contexte, l'homogénéisation chimique de la composition des oxycarbures secondaires lors de la seconde phase d'enrichissement en carbone est facilitée par le mouvement de dislocations.

L'étude de la cinétique de la réaction de carboréduction ainsi que de ses mécanismes réactionnels a permis ensuite à Gendre et *al.* [68] de quantifier l'étendue de la solution solide de l'oxycarbure de zirconium en faisant varier les quantités de réactifs de départ. En synthétisant, différentes stœchiométries d'oxycarbures de zirconium ZrC_xO_y à 1750°C sous balayage d'argon, ces auteurs mirent en évidence par diffraction des rayons X, que la valeur minimale que pouvait prendre x était comprise entre 0,70 et 0,80 à cette température. En effet, pour des valeurs de x inférieures ou égales à 0,70, chaque diagramme de diffraction des rayons X présente des raies caractéristiques de la zircone résiduelle (monoclinique et tétragonale) n'ayant pas réagi au cours de la réaction.

II.2.2 La réaction ZrC/ZrO_2

Cette réaction (Eq. 1.13) ne fait l'objet seulement que d'une étude détaillée visant à synthétiser différents oxycarbures de composition variable en carbone et en oxygène [69]. En faisant varier les proportions de réactifs de départ introduits (ZrC et ZrO_2), Barnier et Thévenot synthétisèrent des oxycarbures de zirconium dont la stœchiométrie en carbone et en oxygène varie.



$$\text{où } x = \frac{\alpha - X}{1 + \alpha} \text{ et } y = \frac{2 - X}{1 + \alpha}$$

En traitant thermiquement ces différents mélanges à 2000°C, ces auteurs ont mis en évidence que pour de faibles valeurs de α , le paramètre de maille de l'oxycarbure de zirconium atteignait une valeur constante ($a = 4,66 \text{ \AA}$). Ils observèrent également la présence de zircone résiduelle par diffraction des rayons X. Ce résultat démontre qu'à 2000°C, la limite de solubilité de l'oxygène au sein de l'oxycarbure est atteinte pour une composition égale à $\text{ZrC}_{0,64}\text{O}_{0,36}$. En effet, le réseau cubique à faces centrées de l'oxycarbure de zirconium se retrouve saturé en oxygène et la zircone peut être qualifiée de réactif introduit en excès.

En couplant cette étude avec celle menée ultérieurement par Gendre et *al.* [68], il apparaît que la quantité d'oxygène incorporable dans le réseau de l'oxycarbure de zirconium ne correspond pas à une stœchiométrie définie. En effet, à 2000°C, le réseau cubique à faces centrées de l'oxycarbure de zirconium permet d'incorporer une quantité d'atomes d'oxygène plus importante qu'à 1750°C. La Figure 11 présente trois isothermes superposées du diagramme de phases ternaire Zr-C-O. Les travaux de Ouensanga et Dodé montrent que l'étendue de la solution solide est restreinte lorsque la température de traitement thermique diminue (1550°C) ce qui signifie que l'oxycarbure de zirconium a atteint la limite haute en concentration en oxygène. Par conséquent, la température à laquelle le milieu réactionnel est soumis est un paramètre influençant l'étendue du domaine de solution solide de l'oxycarbure de zirconium.

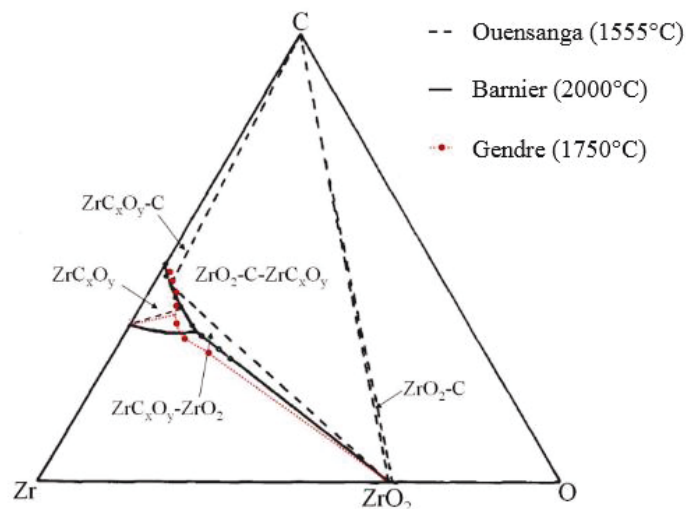


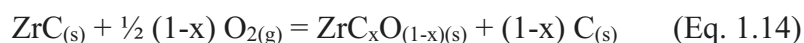
Figure 11 : Sections isothermes superposées du diagramme de phases ternaire Zr-C-O [139].

II.2.3 L'oxydation du carbure de zirconium

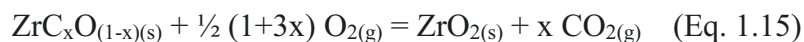
Contrairement au système mettant en jeu le carbure de titane dans lequel les phases de Magnéli peuvent se former grâce aux différentes valences de Ti durant le phénomène d'oxydation, ces phases n'interviennent pas durant l'oxydation de ZrC. Aucune phase intermédiaire de type sous-oxyde ne se forme durant l'oxydation de ZrC. En effet, la valence du zirconium étant définie (+IV), aucun sous-oxyde ne peut se former, simplifiant la compréhension des cinétiques et des mécanismes d'oxydation du carbure de zirconium.

Les données de la littérature démontrent que l'oxydation de ZrC peut être influencée par plusieurs paramètres tels que la température, la pression partielle d'espèces oxydantes, la porosité ainsi que la quantité de carbone libre, présente initialement dans le carbure de zirconium.

Sous pression atmosphérique, l'oxydation de ZrC serait initiée vers 700°C [142] tandis que sous faibles pressions partielles de dioxygène (1-50 kPa), celle-ci débiterait à beaucoup plus basse température (vers 280°C) [143]. Plusieurs études mentionnent la formation d'un oxycarbure de zirconium ZrC_xO_y , l'oxygène s'incorporant dans le réseau lacunaire du carbure initial [142–145]. La formation de cette phase est rapide et régie par une réaction aux joints de grains pour des pressions partielles proches de 100 kPa.



En dessous de 600°C et sous de faibles pressions partielles de dioxygène, les données de la littérature mettent en évidence la présence de zircone et de carbone libre [142,143]. En effet, une fois la phase oxycarbure formée, celle-ci réagirait avec l'atmosphère environnante de dioxygène produisant de la zircone solide ainsi qu'un dégagement gazeux de CO_2 (Eq. 1.15).



La couche de zircone ainsi formée à l'extérieur des grains constituerait alors une couche de passivation. La réaction d'oxydation de ZrC serait donc limitée par la diffusion de l'oxygène au sein de la couche de zircone.

A plus haute température (800°C) et sous de faibles pressions partielles d'oxygène (< 50 kPa), la majeure partie des études [144,146,147] mentionnent la présence de zircon monoclinique ou tétragonale. Ils supposent que la proximité du carbure de zirconium cristallisant sous forme cubique permettrait la stabilisation d'une phase ZrO_2 de plus haute symétrie. De plus, ces auteurs notent un dégagement plus important de dioxyde de carbone lié à la porosité de la couche d'oxyde formé en surface.

L'oxydation prolongée des échantillons à hautes températures peut induire la formation de fissures à l'échelle macroscopique au sein de la zirconie liée à la différence de coefficients de dilatation thermique entre la couche d'oxyde et celle de carbure. L'apparition de ces fissures permet alors une réaction du carbone libre avec l'atmosphère environnante riche en oxygène. Les mesures des différentes pressions partielles ont permis d'identifier un dégagement gazeux de CO_2 (ou CO selon certains auteurs) [142,144,147,148].

La Figure 12 illustre les mécanismes réactionnels régissant le phénomène d'oxydation du carbure de zirconium proposés dans la littérature. Placé sous atmosphère oxydante, l'oxygène diffuse dans un premier temps, dans le réseau cfc de ZrC formant une couche d'oxycarbure dont la stœchiométrie n'a pu être quantifiée précisément.

Par la suite, une couche de zirconie tétragonale (ou cubique) se forme proche de l'interface réactionnelle avec les monolithes de carbure de zirconium. Par la suite, le carbone extrait du carbure n'étant pas soluble au sein du réseau de la zirconie ségrège à l'interface.

L'oxydation prolongée induirait l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde, celle-ci se fracturant progressivement en permettant la consommation partielle du carbone sous forme de dégagement gazeux de CO_2 .

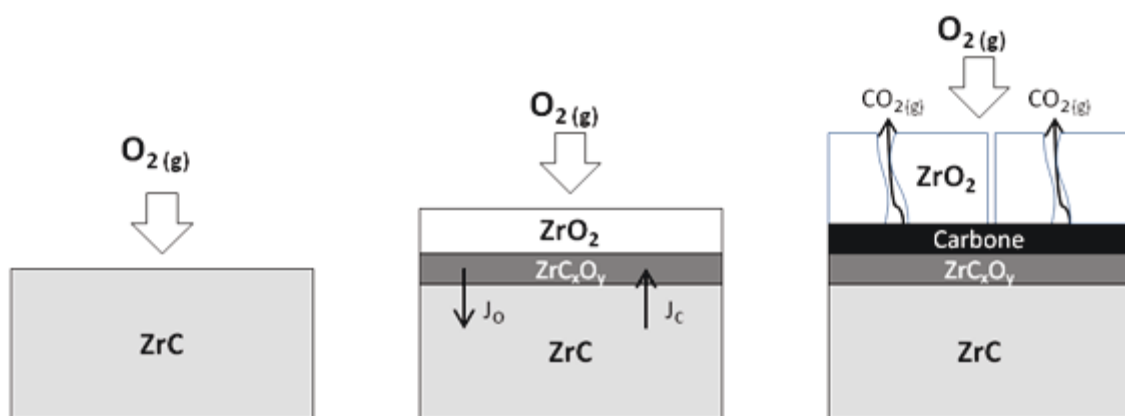


Figure 12 : Schéma réactionnel de l'oxydation du carbure de zirconium.

II.3 Réactivité du système Hf-C-O

II.3.1 La réduction carbothermique de l'hafnie

Des trois systèmes étudiés, la réduction carbothermique du dioxyde d'hafnium (HfO_2) est celle ayant fait l'objet de moins d'études dans la littérature. En effet, que ce soit d'un point de vue cinétique, thermodynamique ou encore structural, les mécanismes réactionnels ont souvent été extrapolés en se basant sur les résultats obtenus pour la zircone. Dans les années 50, Cotter et Kohn [14] démontrèrent que l'élévation de la température de traitement thermique d'un mélange de HfO_2 et de carbone couplée à un faible temps de palier permettait d'obtenir un carbure d'hafnium contenant 98 % de sa quantité théorique en carbone.

Plus récemment, en employant des voies de synthèse dites non-conventionnelles, certains auteurs ont réussi à synthétiser du carbure d'hafnium de granulométrie fine [33,149,150]. Sack et *al.* [33] obtiennent par pyrolyse d'un mélange de métal alkoxyde couplée à une source de carbone (résine phénolique ou glycerol) une poudre ensuite traitée thermiquement sous flux d'argon. Le matériau final s'avère être un oxycarbure d'hafnium de formule HfC_xO_y présentant de l'oxygène substitué au carbone sur les sites octaédriques du réseau cubique à faces centrées d'atomes d'hafnium. A 1475°C , la taille moyenne des cristallites est centrée autour de 50 nm. Par la suite, Matovic et *al.* [149] ont synthétisé des poudres de carbure d'hafnium dont la taille est comprise entre 100 et 200 nm en pyrolysant du tétrachlorure d'hafnium (HfCl_4) mélangé à de l'acide citrique monohydraté. En utilisant une méthode d'électro-désoxydation de HfO_2 et de la poudre de graphite, Abdelkader et *al.* [150] ont réussi à obtenir des particules de carbure d'hafnium submicroniques. Ces voies de synthèse non conventionnelles permettent d'obtenir des poudres d'une granulométrie plus fine que par la voie de réduction carbothermique. Toutefois, la faible quantité de poudre pouvant être synthétisée s'avère être l'inconvénient principal de ces voies de synthèse chimiques.

La seule étude récente visant à comprendre les mécanismes de la réduction carbothermique du dioxyde d'hafnium est le fruit du travail de Liu et *al.* [75]. En mélangeant d'une part de l'hafnie et d'autre part du carbone (graphite ou noir de fumée), ces auteurs observèrent par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission la formation d'une phase oxycarbure sous forme monoclinique. Il s'en suivrait une réaction allotropique de l'oxycarbure d'hafnium vers une structure cubique plus communément observée par les différents auteurs de la littérature. Comme Maître et *al.* [138] l'avait proposé

en étudiant le système $\text{ZrO}_2\text{-C}$, la substitution des atomes d'oxygène par des atomes de carbone au sein de la structure cristalline de l'oxyde conduirait à la formation d'un oxycarbure. Cependant, la variété monoclinique de ce dernier n'a jamais encore été observée sur les trois systèmes présentés ici.

Plus récemment, la réduction carbothermique de l'hafnie a fait l'objet d'une étude structurale visant à comprendre les mécanismes réactionnels par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission [151]. Ce travail sera détaillé et fera l'objet d'une attention particulière dans le chapitre 3 de ce mémoire.

II.3.2 L'oxydation du carbure d'hafnium

L'oxydation du carbure d'hafnium est le phénomène le moins étudié dans la littérature des trois systèmes considérés dans ce travail. De manière analogue au zirconium, l'hafnium n'admet qu'une seule valence possible (+IV). Par conséquent, les mécanismes d'oxydation de HfC sont supposés présenter de fortes similitudes avec ceux observés pour le carbure de zirconium.

Sous différentes pressions partielles d'oxygène et à différentes températures, plusieurs auteurs [5,144,146,152] suggèrent dans une première étape l'incorporation d'oxygène dans le carbure d'hafnium initial conduisant à la formation d'un oxycarbure d'hafnium HfC_xO_y dont la stoechiométrie n'a pu être quantifiée précisément.

Dans un second temps, l'apparition d'une couche d'hafnie monoclinique poreuse est observée quelles que soient les gammes de température ou pressions partielles d'oxygène explorées [5,144,146,152–155].

D'un point de vue purement cinétique, il n'existe que peu d'études traitant du phénomène d'oxydation de HfC . A faible température (entre 480 et 600°C), à l'aide d'une thermo-balance, Shimada et Inagaki [153] ont défini le degré d'oxydation α comme le rapport de la valeur du gain de masse théorique sur la valeur théorique engendré par un flux de dioxygène. La première étape du processus d'oxydation ($\alpha < 50\%$) est décrite par l'intermédiaire de l'équation de Jander [156] quelle que soit la pression partielle d'oxygène utilisée. D'un point de vue réactionnel, cette loi décrit simultanément la diffusion de l'oxygène au sein de la couche d'oxyde formée mais également celle au sein de l'oxycarbure.

Au-delà d'une valeur de α égale à 50%, comme dans le cas de l'oxydation du carbure de zirconium, l'expansion volumique importante de la couche d'oxyde induit des contraintes et des fractures au sein de cette dernière facilitant le transport d'oxygène et *in fine* l'oxydation du carbure. La cinétique d'oxydation n'est plus contrôlée par un processus diffusionnel mais plutôt par une réaction surfacique séparant d'une part, la phase HfO_2 monoclinique et, d'autre part, l'oxycarbure. Ces auteurs indiquent également la présence de carbone sous forme amorphe dans la couche d'oxyde, dont une partie seulement est consommée sous forme de CO ou de CO_2 .

Dans la gamme de température comprise entre 1517 et 1732°C, Berkowitz [154] démontre que le gain de masse de la poudre de carbure d'hafnium placée dans une thermobalance suit un comportement linéaire sous une pression d'oxygène de 1,53 kPa. À l'inverse, Courtright et *al.* [155] démontrent que la cinétique de croissance de la phase oxyde à la surface de monolithes suit une loi parabolique dans le cas du carbure d'hafnium. Cette étude met en avant un changement de régime d'oxydation à 1800°C. En dessous de cette température, la cinétique d'oxydation est régie par le transport d'espèces gazeuses au sein de la couche d'oxyde via la porosité. Au-delà de cette température, la cinétique semble être contrôlée par un processus diffusionnel à l'état solide.

III Démarche scientifique

Les problématiques scientifiques traitées dans le cadre de cette thèse peuvent être définies sur la base de cette revue bibliographique. Ainsi, au regard de celle-ci, certaines problématiques peu ou pas abordées dans la littérature peuvent être énoncées.

L'étendue des solutions solides des systèmes chimiques (Zr-C-O, Hf-C-O et Ti-C-O)

L'étude bibliographique montre très clairement que la voie de synthèse par réduction carbothermique, qui doit permettre de synthétiser à moindre coût des carbures métalliques du groupe IVb, semble en fait conduire à la production de poudres d'oxycarbures de type MeC_xO_y . Ces phases ayant une structure identique à celle des carbures stœchiométriques (ou sous-stœchiométriques en carbone) décrits dans la littérature, elles peuvent être considérées comme des solutions solides où l'oxygène peut être incorporé sur le réseau lacunaire en carbone, ou se substituer aux atomes de carbone eux-mêmes. Même si cet aspect est parfois passé sous silence dans la littérature, certains articles mettent clairement en évidence cet

aspect [60,67–69,75,150]. D'autres travaux montrent également que l'incorporation d'oxygène modifie les propriétés thermomécaniques [139] et/ou le comportement au frittage des céramiques [68]. Il s'agit donc d'un phénomène qui conditionne fortement les applications potentielles de ce type de matériaux céramiques. Par ailleurs, lors de cette synthèse bibliographique, nous venons de voir que ces carbures sont particulièrement sensibles aux phénomènes d'oxydation. Ici encore ce type de transformation questionne sur le rôle de ces solutions solides.

De plus, les limites des domaines de stabilité des solutions solides constituent des données diagrammatiques fortes et nécessaires à la modélisation des diagrammes de phases ternaires Me-C-O. Toutefois, le manque de données thermodynamiques sur ces systèmes ne permet pas de prendre en compte l'existence de la solution solide oxycarburee lors de l'étape de modélisation. En conséquence, seule l'expérimentation peut permettre d'obtenir des informations sur les domaines biphasés ou monophasés facilitant l'optimisation des diagrammes. Par conséquent, l'objectif principal de ce travail fut de déterminer expérimentalement les domaines de stabilité des phases oxycarbures synthétisées par réduction carbothermique.

La détermination de la composition chimique des phases oxycarbures

Afin d'atteindre l'objectif principal de cette étude, une méthodologie permettant de déterminer les domaines d'existence des solutions solides oxycarburees de façon fiable et reproductible fut mise en place. Une des principales difficultés concerne le dosage chimique précis des éléments légers carbone et oxygène. La méthode la plus couramment utilisée est le dosage élémentaire sur poudre. Cette méthode d'analyse globale des poudres est cependant très vite mise en défaut lorsque les échantillons analysés ne sont pas d'une très grande pureté ou lorsque les variations de composition sont du même ordre de grandeur que l'erreur de mesure. Or, dans la plupart des cas, lorsque la température de synthèse, les proportions de réactifs de départ ou les conditions de synthèse ne sont pas parfaitement maîtrisés, les poudres de départ ne sont pas homogènes, voire présentent des phases secondaires liées à la présence des réactifs de départs en excès ou à la formation de phases intermédiaires. L'analyse globale reflète alors une composition chimique moyenne sans réalité physique avérée en termes de phases. Dans cette étude nous avons tenté de contourner ce problème. L'objectif est de réaliser dans chacun des systèmes chimiques (Zr-C-O, Hf-C-O et Ti-C-O) des échantillons de

composition variable dont la pureté chimique est strictement contrôlée. Ces échantillons seront ensuite analysés chimiquement et constitueront des références.

La littérature montre également que de nombreux auteurs ont tenté de s'affranchir de ce problème de dosage chimique en remontant à la composition des oxycarbures par la détermination des paramètres de maille à partir d'abaques préalablement établis. Ici encore, l'idée est intéressante car, dans ce cas, la méthode est sélective et permet d'attribuer la composition chimique de l'oxycarbure en faisant abstraction des phases secondaires. Dans la réalité, notre revue bibliographique montre que la mise en application de cette technique est parfois mal maîtrisée et conduit à une dispersion des résultats [10,13,66,74]. La disparité de ces résultats peut s'expliquer à la fois par une éventuelle mauvaise maîtrise de la voie de synthèse ou par un manque de rigueur dans l'acquisition et le traitement des données par diffraction des rayons X. L'atout majeur de la méthodologie mise en place durant cette étude repose sur le couplage des différentes techniques de caractérisation des matériaux pulvérulents (Analyse chimique élémentaire, affinements de paramètres de maille à l'aide d'un étalon interne, dosage quantitatif par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission). En maîtrisant chacune des étapes de cette démarche, un abaque sur chacun des systèmes étudiés, représentant l'évolution du paramètre de maille de MeC_xO_y en fonction de sa composition a pu être proposé. Ce travail a pour vocation de mettre en place des données de références permettant de simplifier la détermination de la stoechiométrie de ces phases.

Etude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la synthèse par voie carbothermique.

De nombreuses études permettent maintenant de bien comprendre les mécanismes de la carboréduction des dioxydes. Ceci est particulièrement vrai pour les systèmes Zr-C-O et Ti-C-O qui ont profité à la fois d'études cinétiques complètes et d'analyses détaillées par MET pour caractériser les différentes étapes de la réaction. En revanche, la réduction carbothermique de l'hafnie, composé structuralement isotype de la zircone, n'a pas fait l'objet d'une étude structurale fine et détaillée. Ce travail fut entrepris durant cette thèse et les résultats obtenus devront être confrontés à ceux obtenus dans les deux autres systèmes chimiques [120,141].

L'aspect thermodynamique : construction des diagrammes de phase

La littérature relative aux aspects de la thermodynamique des systèmes étudiés sera présentée plus en détail dans le chapitre 4 du manuscrit. Ce choix est lié au fait que les modèles retenus décrivant les différentes phases et servant à la modélisation des diagrammes thermodynamiques nécessitent une étude bibliographique spécifique. Sommairement, l'analyse de la littérature révèle qu'un grand nombre d'études portent sur la modélisation de diagrammes binaires et ce plus particulièrement pour les systèmes Ti-C-O et Zr-C-O.

Avec l'utilisation de modèles thermodynamiques adaptés, permettant de rendre compte de la mise en ordre autour de compositions spécifiques dans les solutions, les modélisations des systèmes binaires constitutifs traduisent les aspects chimiques et physiques propres à ces phases. Ce travail de compilation bibliographique nous a conduit à construire l'ensemble des bases de données relatives aux travaux identifiés afin d'en faire des comparaisons et de sélectionner les modèles les plus appropriés en vue d'une extrapolation dans un système d'ordre supérieur. Si la littérature fait mention de nombreuses références pour les diagrammes binaires, il n'en va pas de même en ce qui concerne les diagrammes ternaires. En la matière, seules trois études expérimentales ont permis de positionner les champs des solutions solides pour le système Zr-C-O [67–69] mais aucune modélisation aboutie n'est actuellement disponible pour chacun des trois systèmes étudiés.

Après avoir bien appréhendé l'étendue des domaines de stabilité des solutions solides des systèmes chimiques étudiés, cette thèse abordera les premières modélisations de ces diagrammes ternaires. Cependant, pour mener à bien cette entreprise, il est apparu intéressant d'élargir le panel des données en considérant des couples réactifs $\text{MO}_2\text{-MC}$ afin de mieux définir les phases à l'équilibre au sein de l'interface réactionnelle. Ces expériences ont été réalisées à partir de céramiques monolithiques afin de travailler en atmosphère confinée dans une matrice en graphite. Le système se retrouve plus contraint chimiquement que dans le cas des études sur les matériaux pulvérulents. En effet, rappelons que le vecteur gazeux est à l'origine des transports de matière lors des réactions de réduction carbothermique sur poudres. Le système retenu pour cette étude préliminaire sur monolithes est le système $\text{TiO}_2\text{-TiC}$ car il est susceptible de présenter une solution solide continue tout en impliquant une grande variété de sous oxydes (Phases de Magnéli) sur le chemin réactionnel dont il serait intéressant de connaître ceux qui représenteront les termes ultimes de la réaction. De même, il serait intéressant de connaître la composition de l'oxycarbure en équilibre avec l'oxyde métallique.



Le plan proposé pour le présent manuscrit est alors le suivant.

Le second chapitre présentera les différents protocoles de synthèse ainsi que les méthodes de caractérisation mis en œuvre non seulement durant l'étude des matériaux pulvérulents mais également des monolithes.

La première partie du troisième chapitre sera consacrée aux résultats expérimentaux.

En premier lieu, nous aborderons l'étude détaillée des mécanismes réactionnels de la carboréduction de l'hafnie. Ce composé possédant la même structure cristalline que la zircone, ces deux systèmes seront par conséquent comparés et traités simultanément. Cette étude donnera lieu également dans le même chapitre à l'identification des domaines de stabilité des solutions solides des phases oxycarbures ZrC_xO_y et HfC_xO_y par réduction carbothermique. La compilation des données de la littérature laisse supposer que l'élévation de température de traitement thermique facilite l'incorporation d'oxygène dans le réseau cubique à faces centrées de l'oxycarbure. Les bornes de ces domaines de stabilité constituent des données diagrammatiques nécessaires à la modélisation thermodynamique des systèmes ternaires Me-C-O.

De par sa complexité, le système Ti-C-O sera traité indépendamment des deux autres. En effet, l'existence de phases sous-stœchiométriques présentant un ordre lacunaire (phases de Magnéli) complique les mécanismes réactionnels de la réduction carbothermique. L'étude structurale menée au laboratoire sur cette réaction a mis en évidence une réduction progressive des phases de Magnéli vers un composé de formule Ti_3O_5 . Cette forme la plus réduite serait vraisemblablement en équilibre avec la phase oxycarbure TiC_xO_y . La première partie sera consacrée à l'étude des échantillons pulvérulents et le premier objectif sera de démontrer que le domaine de stabilité de la solution solide de l'oxycarbure de titane est complet à haute température entre les composés TiC et TiO. La seconde partie du troisième chapitre sera consacrée à une étude préliminaire portant sur les monolithes TiO_2 -TiC. L'identification du sous-oxyde de Magnéli et de la composition de la phase oxycarbure tous deux en équilibre est le principal objectif de cette étude sur matériaux massifs.

Le quatrième chapitre sera dédié à l'étude thermodynamique des trois systèmes. Dans un premier temps, la méthode CALPHAD ainsi que les différents modèles thermodynamiques utilisés pour la modélisation seront présentés. La modélisation thermodynamique d'un

système ternaire requiert une optimisation aboutie des diagrammes de phases binaires qui le composent. Chaque diagramme binaire Métal-Oxygène et Métal-Carbone ayant déjà fait l'objet de plusieurs travaux dans la littérature, la seconde partie de ce chapitre s'attachera à présenter les diagrammes de phases optimisés retenus. En effet, la modélisation d'un diagramme ternaire nécessite une parfaite compatibilité entre les différents modèles utilisés pour les diagrammes binaires. Par conséquent, et comme nous l'avons déjà souligné précédemment, cette partie constitue non seulement une présentation des données de la littérature mais également une réflexion sur le choix des modèles compatibles. Enfin, la troisième partie de ce dernier chapitre sera dédiée à la modélisation des diagrammes de phases ternaires à partir des données diagrammatiques recueillies expérimentalement.



Chapitre 2

Méthodes expérimentales

Chapitre 2. Méthodes expérimentales

L'objectif de ce chapitre dédié à la partie expérimentale a pour vocation de détailler d'une part, les protocoles de synthèse et de frittage et, d'autre part, les techniques d'analyses et les traitements des données retenus pour caractériser finement les réactions chimiques étudiées.

Tout d'abord, ce chapitre présentera les différentes méthodes expérimentales mises en œuvre pour caractériser les phases oxycarbures sous forme pulvérulente ou massive.

La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à la synthèse des oxycarbures élaborés principalement sur la base de la réduction carbothermique de différents oxydes (ZrO_2 , HfO_2 et TiO_2). Nous présenterons tour à tour les protocoles de synthèse retenus pour former des phases oxycarbures de compositions variables dans différents systèmes chimiques : $\text{ZrO}_2\text{-C}$, $\text{HfO}_2\text{-C}$ et $\text{TiO}_2\text{-C}$. Cette seconde partie s'attachera plus particulièrement à présenter les caractéristiques morphologiques et structurales de chaque réactif utilisé sous forme pulvérulente.

La troisième partie de ce chapitre concernera la réactivité du carbure de titane sous forme massive mis en contact avec le dioxyde de titane. Les différentes étapes permettant la réalisation et l'étude d'assemblages réactionnels Carbure/Oxyde ainsi que les différents types de traitements thermiques entrepris durant cette étude seront présentés.

I Présentation des méthodes de caractérisation physico-chimiques

I.1 Diffraction des rayons X

I.1.1 Principe général

Le principe général de la diffraction des rayons X ainsi que les interactions entre ce type de rayonnement et la matière sont détaillés en Annexe 1.

I.1.2 Instrumentation

Les analyses par diffraction des rayons X sur matériaux pulvérulents ont été réalisées sur deux montages de type Bragg-Brentano (θ - 2θ). Le diffractomètre Siemens D5000

(Siemens AG, Munich, Allemagne) est équipé d'une source fixe de rayonnement X utilisant les radiations $K\alpha_1$ ($\lambda_1 = 1,54060 \text{ \AA}$) et $K\alpha_2$ ($\lambda_2 = 1,54439 \text{ \AA}$) du cuivre. N'étant pas équipé d'un filtre de nickel, la radiation $K\beta$ induit également la présence de raies de diffraction sur les différents diffractogrammes. Ce montage a été utilisé afin de contrôler la pureté des produits de départ et de réaliser des analyses de routine sur une plage angulaire 2θ s'étendant de 20° à 90° de manière à vérifier les phases présentes au sein des lots de poudre obtenus par réduction carbothermique.

Le second appareil D8 Advance (Bruker, Karlsruhe, Allemagne) est également équipé d'un montage θ - 2θ de type Bragg-Brentano. Cet appareil est équipé d'un monochromateur avant de germanium de type Johansson permettant de sélectionner seulement la radiation $K\alpha_1$ du cuivre. De plus, un monochromateur arrière permet de retirer le rayonnement de fluorescence. L'utilisation d'un rayonnement X purement monochromatique ($K\alpha_1$) a permis d'effectuer avec précision tous les affinements de paramètres de maille ainsi que les dosages quantitatifs des phases présentes au sein des différents lots de poudre. La plage angulaire utilisée pour chaque poudre obtenue par réduction carbothermique s'étend de 10° à 125° avec un pas de $0,2^\circ$ et un temps de pause par pas de 1,2 s.

I.1.3 Position des raies de diffraction

L'identification des phases présentes au sein de chaque lot de poudre obtenu par réduction carbothermique a été réalisée à l'aide du logiciel EVA (Bruker, Karlsruhe, Allemagne). Le positionnement des raies de diffraction en 2θ est corrélé par la loi de Bragg, aux distances interréticulaires caractéristiques du matériau et permet d'identifier la nature ainsi que la structure cristalline des phases constitutives de l'échantillon.

Un échantillon d'alumine (250 nm, 99,99%, Baikowski) a été préalablement mélangé à chaque lot de poudre synthétisé (50% - 50% en masse) afin d'être utilisé en tant qu'étalon interne de manière à déterminer avec précision les valeurs de paramètres de maille. L'étalon d'alumine a permis de corriger le positionnement du porte-échantillon afin de s'affranchir des déplacements de raies qui peuvent en résulter.

Avant d'être mélangée, la poudre d'alumine a subi un traitement thermique de calcination dans un creuset de même composition, à 900°C pendant une heure sous air dans un four traditionnel (Vecstar, Chesterfield, Royaume Uni) afin d'éliminer toute trace de

composés organiques éventuellement présente. Le diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur cet échantillon est présenté en Figure 13. L'alumine est cristallisée sous la variété corindon (Fiche JCPDS 00-010-0173) de groupe d'espace R-3c. Le choix de cet étalon repose principalement sur la position en 2θ de ses raies de diffraction ne recouvrant pas celles des oxydes et des carbures considérés durant cette étude.

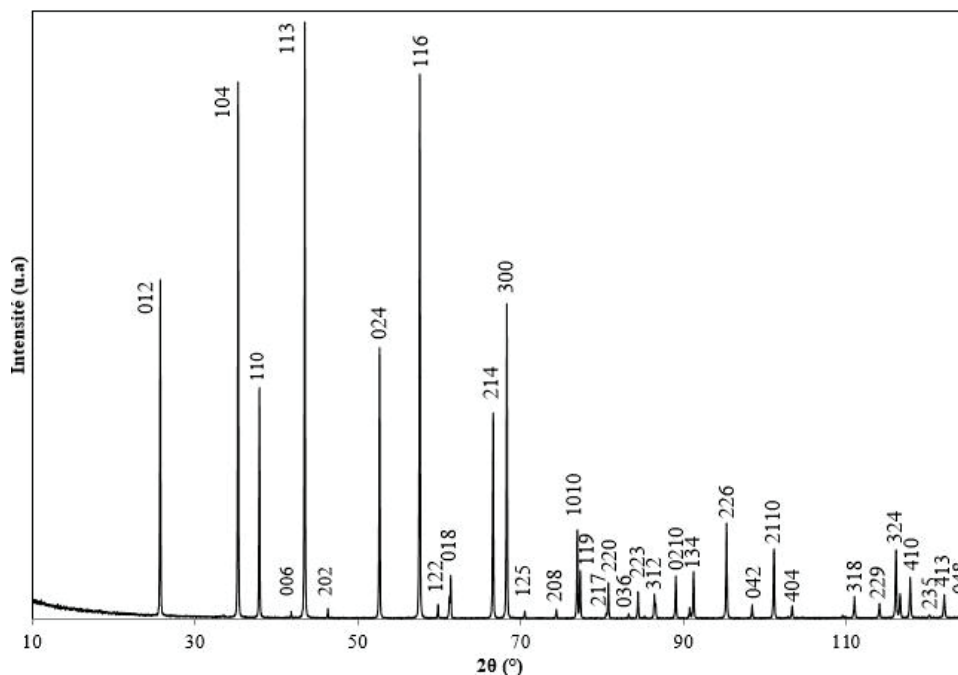


Figure 13 : Diffractogramme des rayons X effectué sur un échantillon d'alumine parfaitement cristallisé (Fiche JCPDS 00-010-0173).

I.1.4 Profils et largeurs des raies

L'élargissement des raies de diffraction est en premier lieu lié à la fonction de résolution instrumentale (IRF) du diffractomètre utilisé, mais il est également lié à différents paramètres structuraux inhérents au matériau étudié tels que la taille des cristallites, les microcontraintes et les inhomogénéités de composition chimiques des phases en présence. Par conséquent, la fonction de résolution instrumentale du diffractomètre D8 Advance (Bruker, Karlsruhe, Allemagne) a été calculée à l'aide d'un échantillon référence standard parfaitement cristallisé d'hexaborure de lanthane (LaB_6). A l'aide du logiciel de simulation pic à pic Peacock, la largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum) de chaque raie de diffraction de l'échantillon de LaB_6 a été calculée. Cet élargissement instrumental des raies augmente avec la valeur de l'angle de diffraction (Figure 14). En terme numérique, cette valeur est deux fois plus élevée ($0,1^\circ$) pour des valeurs de 2θ égale à 120° qu'à 20° ($0,05^\circ$).

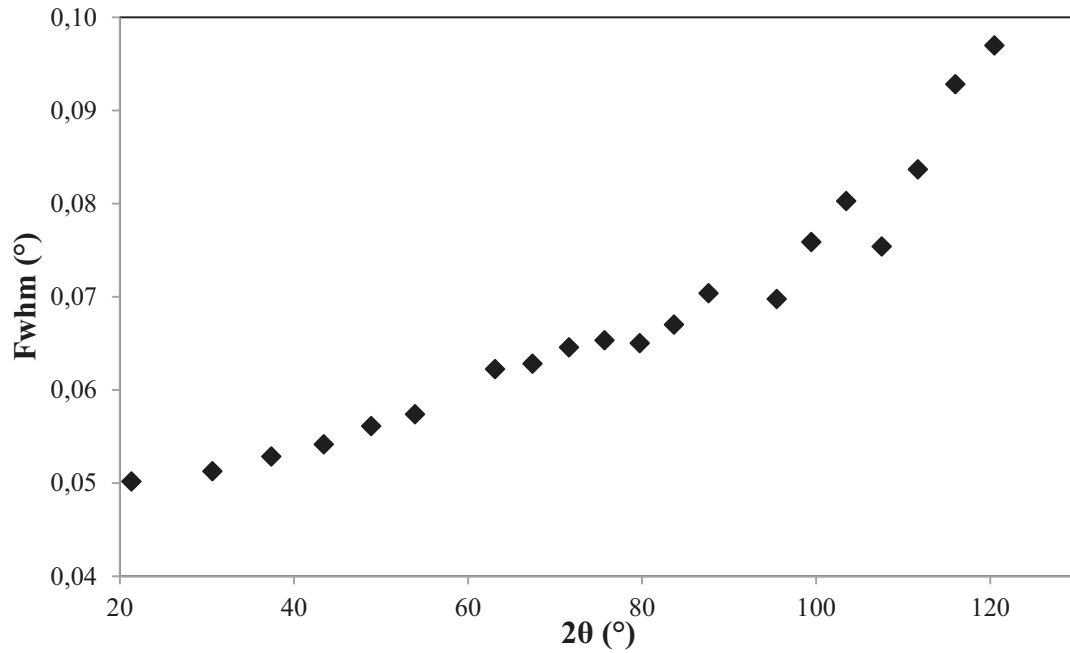


Figure 14 : Evolution de la largeur à mi-hauteur calculée des raies de diffraction d'un échantillon d'hexaborure de lanthane en fonction de la valeur de l'angle de diffraction.

La détermination de la fonction instrumentale permet alors parfois de quantifier l'influence des paramètres structuraux. Ainsi, lorsqu'un échantillon est exempt de défauts structuraux, de micro-contraintes et présente une bonne homogénéité compositionnelle, l'élargissement des raies de diffraction peut être corrélé à la taille des cristallites par la loi de Scherrer :

$$t = \frac{\lambda}{\varepsilon \cdot \cos \theta} = \frac{k \cdot \lambda}{\sqrt{FWHM^2 - s^2} \cdot \cos \theta} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Avec t la taille des cristallites, λ la longueur d'onde du rayonnement incident, ε la largeur intégrale du pic, θ la valeur de l'angle de diffraction, k un facteur de corrélation (généralement $k = 0,89$), $Fwhm$ la largeur à mi-hauteur et s la largeur due aux contributions optiques de l'instrument.

Par conséquent, d'après l'équation 2.1, plus la taille des cristallites est élevée, plus le profil des raies de diffraction se rapprochera de celui de la fonction de résolution instrumentale de l'appareil.

I.1.5 Simulations des diagrammes et affinements de paramètres de maille

Les différents diffractogrammes des rayons X obtenus sur les poudres carboréduites ou en cours de carboréduction ont fait l'objet de plusieurs types de traitements.

- La détermination des paramètres de maille

Les données de la littérature font mention d'une étroite corrélation entre les paramètres de maille des oxycarbures de titane, de zirconium et d'hafnium avec les quantités respectives d'oxygène et de carbone dans la structure. Par conséquent, en utilisant un étalon interne (Al_2O_3 sous sa forme corindon) mélangé à chaque échantillon, la valeur du paramètre de maille de chaque stœchiométrie d'oxycarbure synthétisée fut déterminée de façon précise. En corrélant les résultats obtenus par ces mesures aux compositions chimiques des échantillons obtenues par ailleurs par analyses chimiques élémentaires, il a été possible de construire des abaques permettant de relier précisément paramètres de maille et compositions chimiques. La détermination de la valeur des paramètres de maille a été effectuée par la méthode de Le Bail [157] en utilisant le logiciel Fullprof [158]. Ce type d'affinement nécessite la connaissance des phases présentes au sein de l'échantillon ainsi que de leurs groupes d'espaces associés. En revanche, cette technique ne nécessite pas la connaissance des différentes positions atomiques au sein de la structure cristalline. Par conséquent, les intensités diffractées sont laissées libres et seule la position angulaire est ajustée. Dans ce type d'affinement, la totalité des raies constitutives du diffractogramme est prise en compte. En utilisant la méthode des moindres carrés et en ajustant différents paramètres (modélisation sur fond continu, profils des raies de diffraction, erreurs liées à l'instrumentation, paramètre de maille), il est possible de faire correspondre les courbes expérimentales et calculées par itérations successives.

- Dosage du pourcentage de phases présentes

Dans le cas d'échantillons hétérogènes, les pourcentages respectifs des oxydes et des oxycarbures ou des différents composés d'oxycarbures au sein d'un même échantillon ont été déterminés sur la base des diagrammes de diffraction des rayons X.

La méthode de Rietveld est une méthode qui considère l'ensemble des raies du diagramme de diffraction. Elle constitue la procédure d'analyse la plus précise pour caractériser des pourcentages de phases. Contrairement à la méthode de Le Bail ne prenant en

compte que la position angulaire, cette technique affine également l'intensité diffractée. Cette dernière étant reliée aux positions des atomes au sein de la structure cristalline via le facteur de structure, ce type d'affinement nécessite la prise en compte de ces positions ainsi que de leur ajustement.

- Profil des raies de diffraction

Par ailleurs, la méthode de simulation pic à pic qui permet de simuler les raies de diffraction d'un même diffractogramme indépendamment les unes des autres, a également été utilisée. Pour ce type d'étude, notre choix s'est porté sur le logiciel Peacock [159] afin de simuler certains des diagrammes de diffraction des rayons X. La mise en œuvre de cette méthode est plus aisée que la simulation globale du diffractogramme par la méthode de Rietveld. Elle permet en outre d'étudier les dyssymétries éventuelles des raies de diffraction prises indépendamment les unes des autres. Par conséquent, cette technique fut notamment utilisée pour obtenir *in fine* des valeurs de largeurs à mi-hauteur de certaines raies caractéristiques des diagrammes de diffraction. La modélisation de ces profils de raies constitue une étape importante permettant d'affirmer ou d'infirmer de l'hétérogénéité compositionnelle des différents lots de poudres.

En couplant la diffraction des rayons X avec différentes méthodes de caractérisation des matériaux pulvérulents (BET, MET), il est possible de déterminer la contribution de chaque paramètre (effets instrumentaux, tailles des cristallites, présence de défauts, hétérogénéité compositionnelle) liée à l'élargissement des raies du diffractogramme.

I.2 La Microscopie Electronique

I.2.1 L'interaction électron-matière

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique repose sur l'interaction électron-matière au sein de l'échantillon observé. Ces différents types d'interactions envisageables sont présentés et détaillés en Annexe 2.

I.2.2 La Microscopie Electronique en Transmission : MET

L'analyse par MET est une méthode de caractérisation structurale et micro-structurale permettant d'observer des échantillons à une échelle locale. L'observation répétée de

phénomènes physico-chimiques caractéristiques de l'échantillon permet de généraliser ces tendances à l'échelle globale de l'échantillon. Cette technique permet de visualiser simultanément les réactifs et les produits d'une réaction chimique et de les caractériser à la fois d'un point de vue structural par la diffraction des électrons en aire sélectionnée et par analyse chimique locale (spectrométrie des RX à dispersion d'énergie). Par conséquent, cette technique est adaptée à l'étude des mécanismes réactionnels régissant les réactions de carboréduction ainsi que ceux impliqués lors des réactions entre les carbures MC_x et leurs oxydes relatifs MeO_2 ($Me = Zr, Hf, Ti$).

I.2.2.1 Préparation des échantillons

Durant la première partie de cette étude, les matériaux observés par microscopie électronique en transmission se présentaient sous forme pulvérulente. Les échantillons MET des réactifs de départ utilisés lors des différentes réductions carbothermiques ainsi que les phases oxycarbures synthétisées ont été préparés de manière identique. Ces matériaux sous forme de poudre, ont tout d'abord été broyés dans un mortier en agate afin de réaliser des éclats cristallins les plus minces possibles. Par la suite, ces poudres ont été mises en suspension dans de l'eau. Une goutte de suspension est ensuite prélevée à l'aide d'une pipette puis disposée sur une grille en cuivre recouverte d'une membrane en carbone perforée. Par évaporation et gravité, les éclats cristallins sont ainsi déposés sur la membrane en carbone.

Au cours de la seconde partie de ce travail, les matériaux étudiés concernaient des céramiques massives d'oxydes MeO_2 et de carbures MeC_x entre lesquelles une réaction chimique a été initiée par recuit prolongé en température et sous charge. La MET a été ici utilisée pour étudier ces interfaces réactives. Dans ce cas, la préparation des échantillons a été réalisée selon le protocole suivant. Les différents échantillons ont été découpés au niveau de l'interface réactionnelle (contact oxyde/carbure) à l'aide d'une scie à fil diamantée ($\phi = 250$ micromètres) afin d'obtenir des carrés de 2 mm de côté et d'environ 250-300 micromètres d'épaisseur. Cette lame est ensuite amincie par polissages successifs des deux faces à l'aide d'un tripode et de disques en résine diamantée (30, 15, 12, 9, 6, 3, 1 μm) pour atteindre une épaisseur finale comprise entre 70 et 90 micromètres. Une cuvette est alors creusée sur les faces en utilisant un dimpler. Une roue en laiton et de la pâte diamantée contenant des particules de 3 micromètres de diamètre moyen sont dans un premier temps utilisées pour créer cette cuvette. L'état de surface de cette cuvette est ensuite amélioré en utilisant deux roues respectivement enduites de pâtes diamantées constituées de particules de 1 et 0,5

micromètre. Enfin, un trou est percé au centre de l'échantillon à l'aide d'un amincisseur ionique (PIPS 691, Gatan Inc., Presanton, Etats-Unis). Deux canons placés de part et d'autre de l'échantillon en rotation bombardent celui-ci d'ions argon accélérés sous une différence de potentiel de 5 keV sous une incidence de 10° . Une fois l'échantillon percé, l'incidence des canons est abaissée à 3° afin d'amincir la périphérie du trou et d'augmenter la surface de la zone analysable.

I.2.2.2 Imagerie conventionnelle

Le principe de fonctionnement en imagerie conventionnelle et le schéma de montage d'un microscope électronique en transmission sont tous les deux présentés en Annexe 3.

I.2.2.3 La diffraction électronique

En comparaison avec d'autres méthodes (diffraction des rayons X ou de neutrons), la diffraction électronique permet de recueillir des informations structurales à une échelle locale. Ce mode de fonctionnement du microscope électronique est détaillé en Annexe 4.

I.2.3 La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage conventionnelle (XL30, Phillips, Eindhoven, Pays-Bas) a été utilisée afin de déterminer la microstructure des différents monolithes frittés durant cette étude. La répartition granulométrique a pu être quantifiée après révélation chimique des joints de grains à l'aide d'une solution de Murakami portée en température (proche de 100°C). Les différents oxydes étudiés n'étant que peu conducteurs, une couche de métallisation d'or (quelques nanomètres) a été déposée à la surface afin d'éviter une éventuelle accumulation des charges rendant l'observation délicate.

I.3 Analyse chimique élémentaire

I.3.1 Dosage du carbone

La stœchiométrie en carbone (x) des oxycarbures MeC_xO_y a été quantifiée par analyses chimiques élémentaires. Ces analyses ont été effectuées à l'Institut des Sciences Analytiques (UMR 5280, Villeurbanne, France) sur un analyseur CCO 5500 de la société Emerson.

Le dosage du carbone ne peut être relié à la stœchiométrie du composé que si l'échantillon est exempt de carbone libre (carbone résiduel non lié à la phase oxycarbure) et si l'échantillon présente une composition chimique homogène. La présence éventuelle de carbone libre est aisément décelable par MET, un très faible pourcentage molaire en excès engendrant un fort pourcentage volumique compte tenu de la faible masse molaire du carbone. L'homogénéité compositionnelle a été vérifiée par les valeurs de l'élargissement à mi-hauteur des raies de diffraction. Ces précautions ayant été prises, le pourcentage massique de carbone dans le réseau des oxycarbures peut être déterminé par analyse chimique élémentaire. L'erreur relative commise sur la mesure des échantillons contenant entre 0 et 10 % massique de carbone est de 0,4 %. Pour des teneurs en carbone comprises entre 1 et 20 %, l'erreur relative s'élève à 1%.

Cette technique repose sur la combustion totale de l'échantillon sous flux d'oxygène à 1800°C dans un four à induction. Le carbone est alors transformé en dioxyde de carbone qui est quantifié par un détecteur infrarouge. Cette méthode permet également d'effectuer une combustion partielle de l'échantillon à 1000°C afin de mesurer la quantité de carbone libre présente dans le lot de poudre.

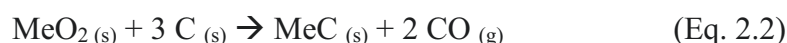
I.3.2 Dosage de l'oxygène

Cette méthode de caractérisation permet également de déterminer la quantité d'oxygène présente dans les phases oxycarbures synthétisées. Ce type d'analyse a également été effectué au sein de l'Institut des Sciences Analytiques (UMR 5280, Villeurbanne, France) sur un appareil équipé d'un four à impulsion sous hélium (EMGA-620W, Horiba Jobin Yvon SAS, Longjumeau, France), utilisé afin d'extraire l'oxygène et l'azote contenus dans l'enceinte de mesure. L'échantillon à analyser tombe dans un creuset en graphite porté à haute température (entre 2500°C et 2800°C). En se combinant avec le carbone provenant du creuset, l'oxygène se transforme en monoxyde de carbone puis est mesuré par une cellule infrarouge non dispersive, puis oxydé sous forme de dioxyde de carbone. L'étalonnage de l'appareil est effectué à l'aide de standards d'acier. La teneur en oxygène théorique des phases oxycarbures du groupe IVb n'excède que très rarement 10 % massique. Dans cette gamme de valeurs, l'incertitude de mesure absolue s'élève à 0,5% massique.

II Synthèse des poudres de carbure et d'oxycarbure par réduction carbothermique

II.1 Démarche expérimentale et protocole de synthèse

Comme nous l'avons vu précédemment, la réaction globale de carboréduction induit un dégagement gazeux de monoxyde de carbone selon la réaction suivante :



Cette perte de masse du mélange réactionnel permet de mesurer l'avancement de la réaction ξ défini comme le rapport de la perte de masse expérimentale sur la perte de masse théorique (Eq. 2.3). Cette valeur peut prendre des valeurs comprises entre 0 et 1.

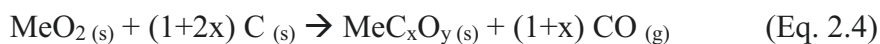
$$\xi = \frac{\Delta m_{\text{expérimentale}}}{\Delta m_{\text{théorique}}} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Au regard de la littérature, les conditions de synthèse du carbure d'hafnium ainsi que la cinétique de la réaction n'ont pas encore été définies de manière explicite. A l'inverse, celles des carbures de zirconium et de titane ont fait l'objet de travaux préliminaires menés au sein du laboratoire (Mathieu Gendre [139] et Jérémy David [140]). Le Tableau 8 présente les trois réactions de carboréduction visant à former un carbure supposé stœchiométrique ainsi que les pertes de masses théoriques associées.

Réactions de carboréduction des oxydes du groupe IVb	Pertes de masse théoriques
$\text{TiO}_{2(s)} + 3 \text{C}_{(s)} \rightarrow \text{TiC}_{(s)} + 2 \text{CO}_{(g)}$	48,33 %
$\text{ZrO}_{2(s)} + 3 \text{C}_{(s)} \rightarrow \text{ZrC}_{(s)} + 2 \text{CO}_{(g)}$	35,17 %
$\text{HfO}_{2(s)} + 3 \text{C}_{(s)} \rightarrow \text{HfC}_{(s)} + 2 \text{CO}_{(g)}$	22,72 %

Tableau 8 : Les réactions globales de réduction carbothermique des oxydes du groupe IVb et leurs pertes de masse théoriques associées.

Au vu de la littérature, les réactions de carboréduction présentées dans le Tableau 8 ne sont valables qu'en théorie. En effet, comme il a été précisé dans le premier chapitre, le produit de réaction est généralement un oxycarbure riche en carbone contenant des traces d'oxygène.



Néanmoins, quelle que soit la composition visée de l'oxycarbure final, le protocole de synthèse reste identique pour les trois systèmes considérés.

Dans un premier temps, les masses de réactifs de départ (à savoir d'oxyde et de carbone) ont été préalablement calculées en se basant sur l'équation générale de la réduction carbothermique (Eq. 2.4). Il est possible de calculer les masses respectives de réactifs pour une masse totale de mélange m_0 de la façon suivante :

$$\text{Masse carbone : } m_c = \frac{(1+2x)M_C}{M_{\text{MeO}_2} + (1+2x)M_C} m_0 \quad (\text{Eq. 2.5})$$

$$\text{Masse d'oxyde : } m_{\text{MeO}_2} = \frac{M_{\text{MeO}_2}}{M_{\text{MeO}_2} + (1+2x)M_C} m_0 \quad (\text{Eq. 2.6})$$

$$\text{Perte de masse théorique : } \Delta_{m \text{ théo}} = \frac{(1+x)M_{\text{CO}}}{M_{\text{MeO}_2} + (1+2x)M_C} m_0 \quad (\text{Eq. 2.7})$$

où M_{MeO_2} est la masse molaire de l'oxyde considéré, M_C est la masse molaire du carbone, M_{CO} celle du monoxyde de carbone et m_0 la masse totale de mélange.

Les réactifs sont ensuite pesés dans les proportions établies à l'aide d'une balance de précision de manière à obtenir un mélange de 20 grammes. Les deux réactifs pulvérulents sont placés dans une jarre en carbure de tungstène contenant 10 billes de 10 mm de diamètre également en carbure de tungstène. Le mélange subit alors un traitement d'homogénéisation dans un broyeur planétaire (Pulverisette 7, Fritsch, Allemagne) de manière à établir un contact intime entre les deux réactifs. Une répétition de 5 cycles de 1 minute à 200 tours/min entrecoupés de 5 minutes de pause permet d'obtenir une répartition homogène des deux réactifs au sein de la totalité du mélange.

Ce mélange est ensuite placé dans un creuset en carbone vitreux puis pesé avant traitement thermique sous balayage d'argon. Le mélange des réactifs au broyeur planétaire entraîne une perte de matière comprise entre 100 et 200 mg qui s'avère inhérente à la méthode d'homogénéisation par voie sèche (entre 0,5 et 1% de la masse initiale m_0). La perte de masse théorique doit par conséquent être corrigée en prenant en compte la quantité de poudre réellement présente dans le creuset lors du traitement thermique.

Toutes les synthèses ont en commun le même noir de fumé utilisé comme unique source de carbone. Ce réactif de départ sera donc présenté en préambule tandis que les caractéristiques des poudres d'oxydes seront présentées tour à tour pour chacun des systèmes.

II.2 Caractérisation de la poudre de noir de fumée

Le carbone amorphe réagissant avec les oxydes de titane, de zirconium et d'hafnium durant les réactions de carboréduction est du noir de fumée (99,25%, Prolabo, France). Cette poudre est constituée de balles de carbone interconnectées sous forme de grappes comme en atteste la Figure 15a obtenue par Microscopie Electronique en Transmission.

Ces balles dont la taille est comprise entre 100 et 200 nm possèdent des surfaces lisses (Figure 15b). Le diagramme de diffraction électronique en sélection d'aire révèle la présence de deux anneaux continus et diffus. Le premier atteste de la périodicité des plans carbonés le long de l'axe c tandis que le second traduit un début d'organisation le long des plans (001). En effet, ces feuillets carbonés sont enroulés autour du centre de la particule traduisant une organisation bidimensionnelle caractéristique du carbone turbostratique.

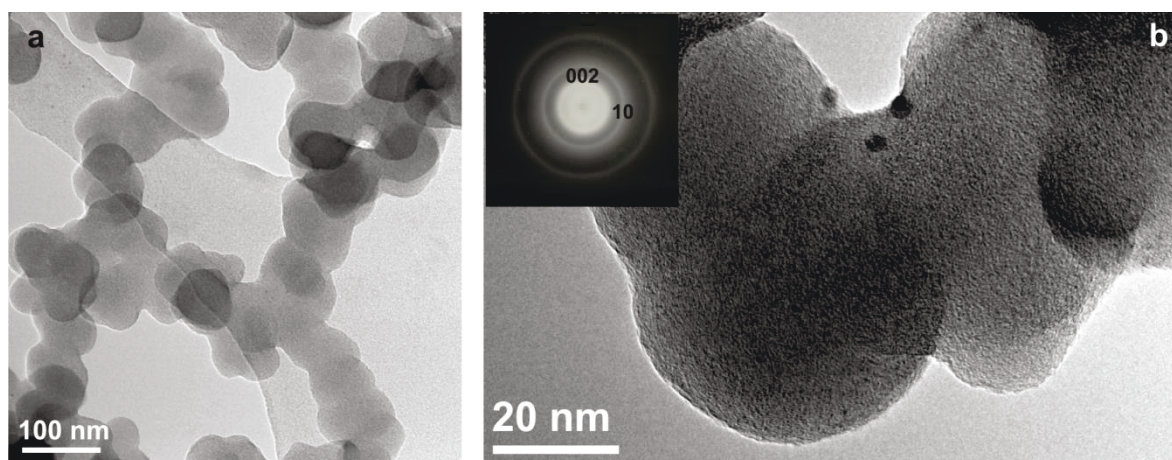


Figure 15 : Observation par Microscopie Electronique en Transmission du noir de fumée : a - Grappes de balles de carbone interconnectées, b - Balles présentant des surfaces lisses et le cliché de diffraction électronique associé.

II.3 Le système $\text{ZrO}_2\text{-C}$

II.3.1 La poudre de zircone de départ

La poudre de zircone utilisée (Alfa Aesar, 99,50%) au cours des réactions de carboréduction possède une structure monoclinique (fiche JCPDS n° 00-037-1484) comme en atteste le diagramme de diffraction des Rayons X présenté en Figure 16.

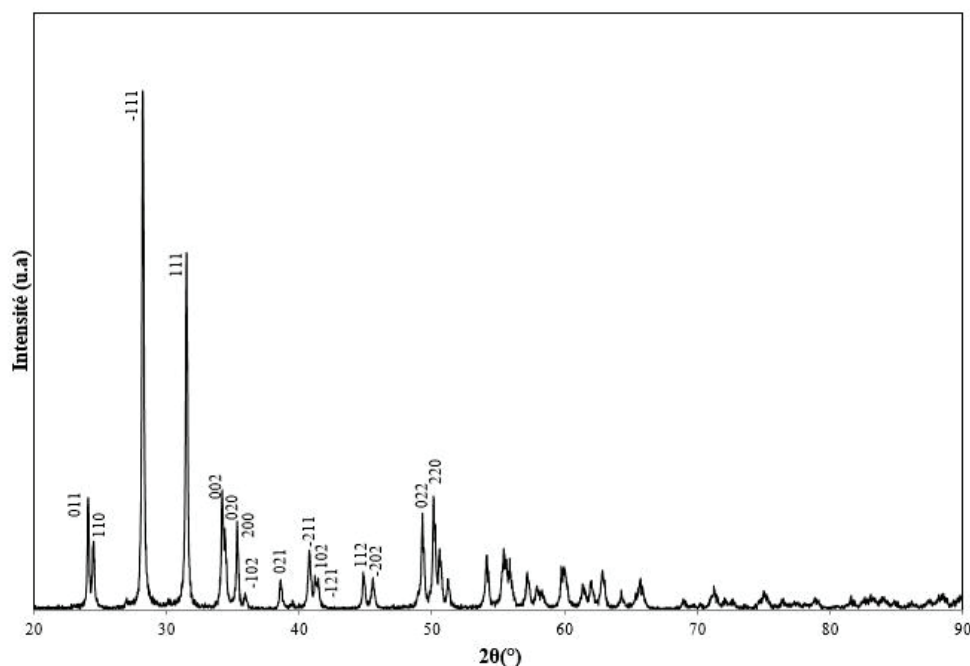


Figure 16 : Diagramme de diffraction des Rayons X obtenus sur la poudre de zircone commerciale monoclinique (fiche JCPDS n° 00-037-1484).

L'analyse par granulométrie laser (Figure 17) montre que la répartition granulométrique en nombre des particules de zircone est centrée autour de 300 micromètres.

Les observations effectuées par Microscopie Electronique en Transmission confirment une taille moyenne de cristallites proche de 300-400 nm. Les particules de zircone sur la Figure 18 ne présentent pas de forme particulière et peuvent être qualifiées de xénomorphes. Le diagramme de diffraction électronique obtenu par sélection d'aire sur cette région confirme la symétrie monoclinique de groupe d'espace $P2_1/c$ observée en diffraction des rayons X.

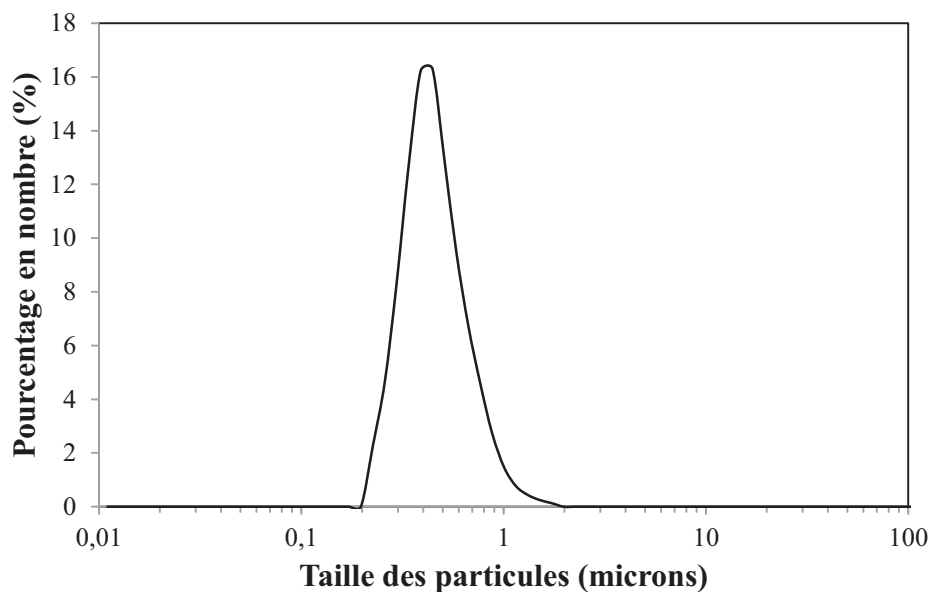


Figure 17 : Distribution granulométrique de la poudre zircon obtenue par granulométrie laser.

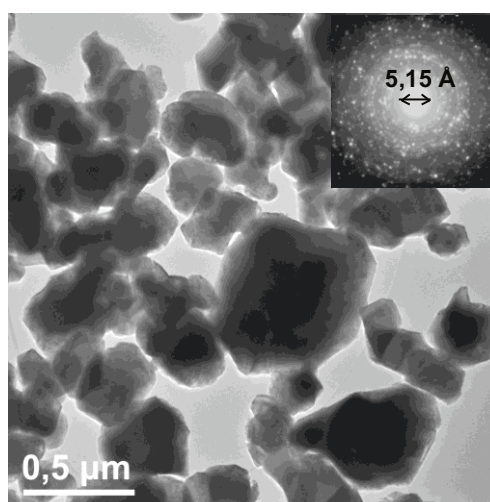


Figure 18 : Observation par MET de la poudre de zircon commerciale et son diagramme de diffraction électronique associé.

II.3.2 Traitements thermiques appliqués

Les domaines de stabilité de la solution solide ZrC_xO_y ont été explorés pour trois températures afin de compléter trois isothermes du diagramme de phases ternaire Zr-C-O.

Les poudres de départ ont été pesées puis mélangées selon le protocole présenté dans le paragraphe II.1 de ce chapitre. Après avoir été placés dans un creuset en carbone vitreux, les différents lots de poudre ont subi un traitement thermique sous balayage d'argon, dans un four à résistance graphite (V.A.S, AET Technologies, Rambouillet, France). La perte de

masse liée au dégagement gazeux de monoxyde de carbone fut mesurée après traitement thermique afin de s'assurer que l'avancement de la réaction est bien égal à 1.

Le Tableau 9 présente les stœchiométries visées des oxycarbures de zirconium ainsi que les caractéristiques respectives des différents traitements thermiques effectués à 1650°C, 1750°C et 1850°C. Ces travaux se basent sur les cinétiques de réaction, préalablement établies par Mathieu Gendre durant sa thèse [139]. Ce dernier avait plus particulièrement étudié l'étendue de la solution solide à 1750°C. Dans un souci d'homogénéité des résultats ces synthèses ont été à nouveau effectuées afin d'une part, de vérifier la reproductibilité des résultats et, d'autre part, de traiter les nouvelles données obtenues (déterminations des paramètres de maille) selon un protocole commun (*cf.* Chapitre 2 partie II.1).

Stœchiométries visées	1650°C 8h de palier	1750°C 8h de palier	1850°C 1h de palier
ZrC	X	X	X
ZrC _{0,95} O _{0,05}	X	X	X
ZrC _{0,90} O _{0,10}	X	X	X
ZrC _{0,85} O _{0,15}	X		
ZrC _{0,80} O _{0,20}	X	X	X + 1h de recuit
ZrC _{0,75} O _{0,25}		X	X + 1h de recuit
ZrC _{0,70} O _{0,30}		X	X + 1h de recuit
ZrC _{0,60} O _{0,40}		X	X + 1h de recuit

Tableau 9 : Synthèse des stœchiométries visées des phases d'oxycarbures de zirconium obtenus par réduction carbothermique.

Contraint par la capacité du four utilisé lors des différentes synthèses, les traitements thermiques effectués à 1850°C ne peuvent excéder une heure de palier. En conséquence, une analyse par diffraction des rayons X a permis de contrôler la pureté des poudres synthétisées après le premier thermique d'une heure. Si l'équilibre thermodynamique semble être atteint pour des compositions visées riches en carbone, les compositions visées les plus riches en oxygène présentent de la zircone résiduelle. Afin de statuer si la présence du dioxyde résiduel est d'ordre thermodynamique (état d'équilibre entre la phase oxycarbure et oxyde atteint) ou d'ordre cinétique (la réaction n'étant pas encore achevée), un second traitement thermique identique au premier, suivi d'une analyse en DRX ont été effectués. La Figure 19 présente, à titre d'exemple, les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur une même poudre d'oxycarbure de zirconium de composition visée ZrC_{0,80}O_{0,20} ayant subi un premier traitement thermique (courbe noire sur la Figure 19) et, ayant subi deux traitements thermiques identiques (courbe rouge sur la Figure 19). La disparition de la zircone résiduelle lors du

traitement de recuit de la poudre d'oxycarbure laisse supposer que la réaction n'est pas arrivée à son terme après le premier traitement thermique. Par ailleurs, la valeur mesurée du paramètre de l'oxycarbure de zirconium à la suite du premier traitement thermique ($a = 4,681 \text{ \AA}$) diminue de façon significative après recuit ($a = 4,679 \text{ \AA}$). Cette observation traduit une modification de la composition chimique de la phase oxycarbure et plus particulièrement un enrichissement en oxygène. En conséquence, chaque échantillon riche en oxygène a fait l'objet de deux traitements thermiques identiques afin que la réaction puisse s'achever et atteindre l'équilibre thermodynamique.

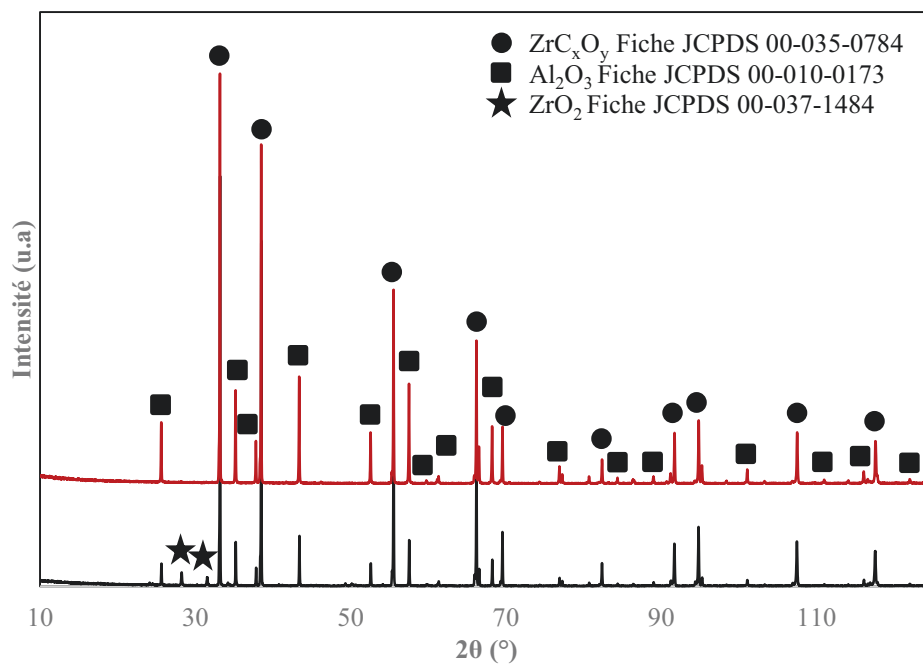


Figure 19 : Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur une poudre d'oxycarbure de zirconium de composition visée $\text{ZrC}_{0,80}\text{O}_{0,20}$ ayant subi un premier traitement thermique d'une heure à 1850°C (courbe noire), et ayant subi deux traitements thermiques d'une heure à 1850°C (courbe rouge).

II.4 Le système $\text{HfO}_2\text{-C}$

II.4.1 La poudre d'hafnie de départ

La poudre de dioxyde d'hafnium utilisée (99,9%, Centre Transfert des Technologies Céramiques, Limoges) fut synthétisée au préalable par une voie chlorée. Par conséquent, il est nécessaire d'effectuer un traitement thermique de calcination à 600°C dans un four sous air (Vecstar, Chesterfield, Royaume-Uni) durant une durée de 4 heures afin d'éliminer toutes traces de précurseurs initiaux.

Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre d'hafnie calcinée (Figure 20) confirme la structure monoclinique des cristallites (fiche JCPDS 00-043-1017). La taille des cristallites d'hafnie, supposées sphériques, a été déterminée à l'aide du logiciel Fullprof®. La contribution liée à la fonction de résolution instrumentale (IRF) a été déterminée lors d'une étude antérieure en utilisant un standard parfaitement cristallisé d'hexaborure de lanthane (LaB_6). La contribution de la fonction Gaussienne approchant une valeur égale à 0, la détermination de la largeur intégrale de la partie Lorentzienne a permis de mesurer une taille moyenne de cristallites élémentaires proche de $17 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$.

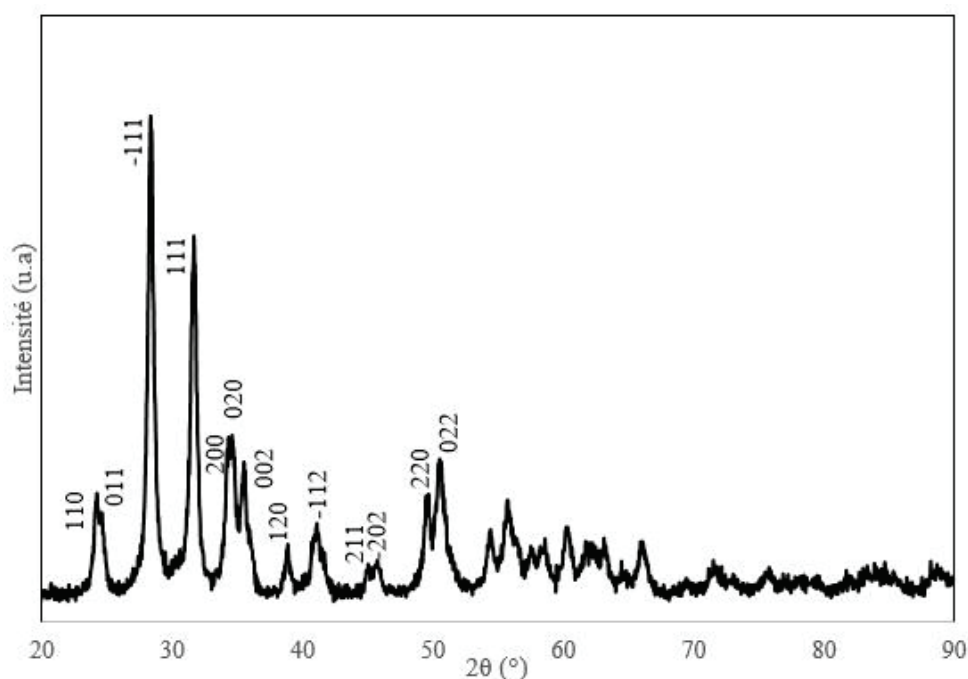


Figure 20 : Diagramme de diffraction des rayons X obtenue sur la poudre d'hafnie commerciale (fiche JCPDS 00-043-1017).

L'étude menée par microscopie électronique en transmission confirme que le lot de poudre est constitué de particules élémentaires d'une taille proche de 20 nm (Figure 21a). Le diagramme de diffraction électronique polycristallin, confirme la structure monoclinique observée en diffraction des rayons X (Groupe d'espace $P2_1/c$) comme en atteste la présence du premier cercle assimilé à la famille de plan (100). La Figure 21b met également en avant la présence d'agglomérats de particules élémentaires (voir zone cerclée) dont la taille est comprise entre 100 et 200 nm.

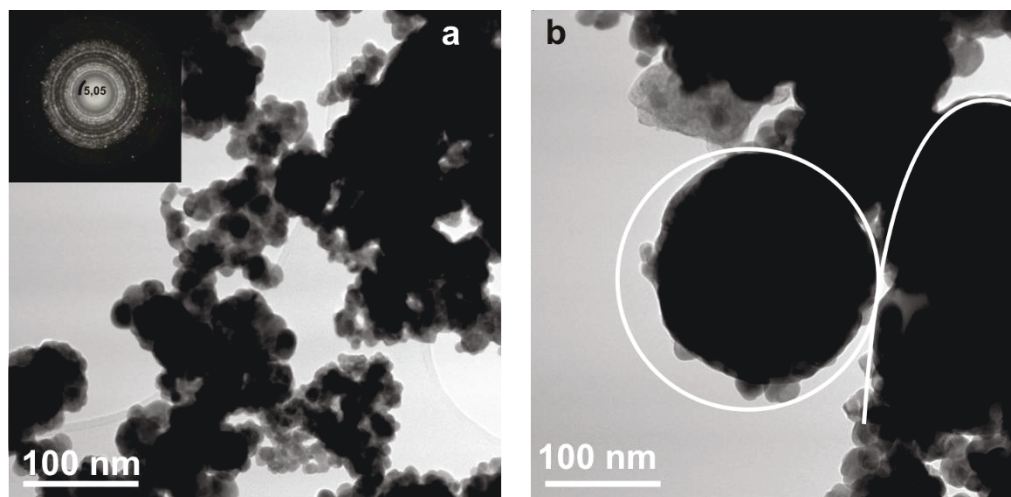


Figure 21 : a - Vue générale de la poudre d'hafnie et son diagramme de diffraction électronique obtenu par sélection d'aire, b - Agrégats de particules élémentaires d'hafnie (zones cerclées).

Ce résultat fut confirmé par analyses granulométriques dont la répartition en nombre est présentée en Figure 22.

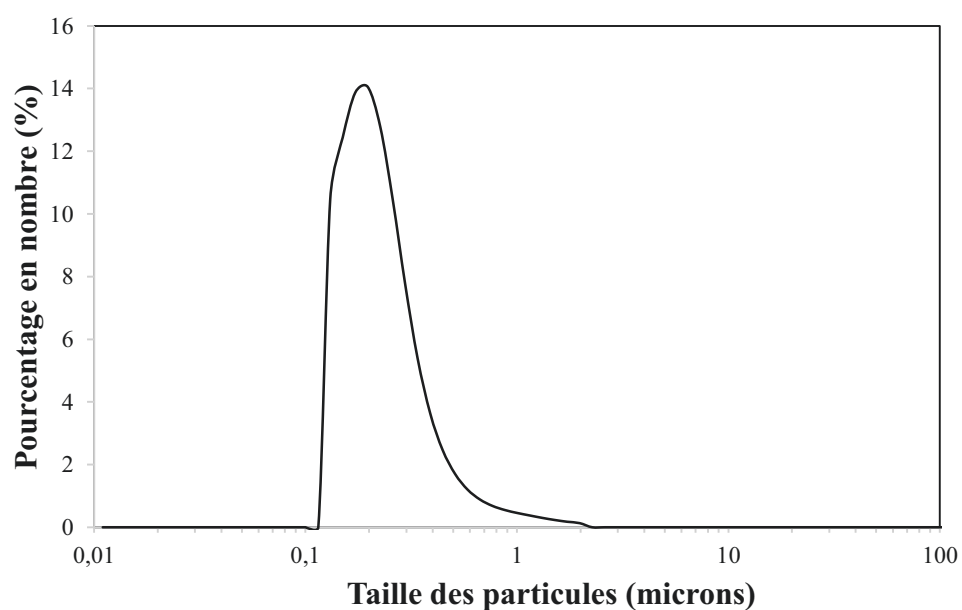


Figure 22 : Distribution granulométrique de la poudre d'hafnie obtenue par granulométrie laser.

Il est à souligner que quelques études ont suggéré que la taille des cristallites du dioxyde de départ pouvait influencer celle des cristallites d'oxycarbure obtenues par réduction carbothermique. Sachant que le noir de fumée utilisé pour les synthèses de carboréduction est identique dans les systèmes chimiques $\text{ZrO}_2\text{-C}$ et $\text{HfO}_2\text{-C}$ et que d'autre part, l'hafnie présente une structure isotype de celle de ZrO_2 , la différence notable de taille de cristallite de dioxyde

(300-400 nm pour ZrO_2 et 17 nm pour HfO_2) devrait permettre de confirmer ou d'infirmer cet argument de taille initiale.

II.4.2 La cinétique de la réaction

Le système $\text{HfO}_2\text{-C}$ n'ayant pas fait l'objet d'une étude cinétique préliminaire dans la littérature, il est nécessaire, dans un premier temps, de déterminer les conditions expérimentales (température et temps de palier) requises pour atteindre un avancement de réaction ξ égal à 1. Chaque lot de poudre fut mélangé dans les proportions stœchiométriques (*cf.* Tableau 8) afin d'obtenir un carbure d'hafnium supposé stœchiométrique en fin de réaction.

Les caractéristiques de chaque lot de poudre porté en température, dans un four à résistance graphite, ainsi que leurs avancements associés sont compilés dans le Tableau 10.

Avancement ξ	Température (°C)	Montée en température (°C/min)	Temps de palier (h)	Descente en température (°C/min)
0,12	1650	20	0	20
0,40	1600	20	0,5	20
0,42	1650	20	0,75	20
0,70	1650	20	1	20
0,95	1750	20	0,5	20
1,00	1650	20	2	20
1,00	1650	20	8	20
1,00	1800	20	1	20

Tableau 10 : Taux d'avancement calculés pour les différents échantillons obtenus par carboréduction de l'hafnie et leurs traitements thermiques associés.

L'analyse post-mortem par DRX et MET des échantillons présentant un degré d'avancement variable a permis de suivre la réaction chimique et d'analyser les mécanismes réactionnels impliqués lors de la réduction carbothermique de l'hafnie. Pour cela, les échantillons traités thermiquement à 1650°C sont de bons candidats car ils présentent un étalement important des valeurs d'avancements ($0,12 < \xi < 1$).

II.4.3 Traitements thermiques appliqués

En se basant sur l'étude cinétique préliminaire menée à différentes températures présentée précédemment, plusieurs stœchiométries d'oxycarbures d'hafnium ont été

synthétisées par réduction carbothermique. L'ajustement des quantités d'hafnie et de noir de fumée introduites dans le système permet de modifier la stœchiométrie de l'oxycarbure d'hafnium final synthétisé par réduction carbothermique. Les caractéristiques des différents traitements thermiques sont présentées dans le Tableau 11. Les différents temps de palier ont volontairement été prolongés (8 heures) afin de s'assurer d'obtenir un avancement de réaction égal à 1. En effet, un allongement du temps de palier est un moyen de s'abstenir de toute variation compositionnelle au sein du milieu réactionnel et de se rapprocher d'un état d'équilibre. De manière analogue au système $\text{ZrO}_2\text{-C}$, des traitements de recuit ont été effectués sur les lots de poudre synthétisés afin de vérifier si l'équilibre thermodynamique est atteint à la suite du premier traitement. L'analyse par diffraction des rayons X n'a pas mis en évidence de variation des phases présentes au sein des échantillons ou encore de variation de paramètre de maille de la phase oxycarbure. En conséquence, les cinétiques retenues durant cette étude permettent d'atteindre l'état d'équilibre à la suite d'un seul traitement thermique.

Stœchiométries visées	1650°C 8h de palier	1750°C 8h de palier
HfC	X	X
HfC _{0,98} O _{0,02}	X	
HfC _{0,95} O _{0,05}		X
HfC _{0,90} O _{0,10}	X	X
HfC _{0,87} O _{0,13}	X	
HfC _{0,85} O _{0,15}	X	X
HfC _{0,80} O _{0,20}	X	
HfC _{0,70} O _{0,30}	X	

Tableau 11 : Compositions théoriques des oxycarbures d'hafnium synthétisés par réduction carbothermique de l'hafnie.

II.5 Le système $\text{TiO}_2\text{-C}$

II.5.1 La poudre de dioxyde de titane de départ

La poudre de dioxyde de titane utilisée comme réactif de départ (99,9%, Alfa Aesar) est cristallisée sous la variété anatase (fiche JCPDS 03-065-5714) comme en atteste le diagramme de diffraction des rayons X présenté en Figure 23.

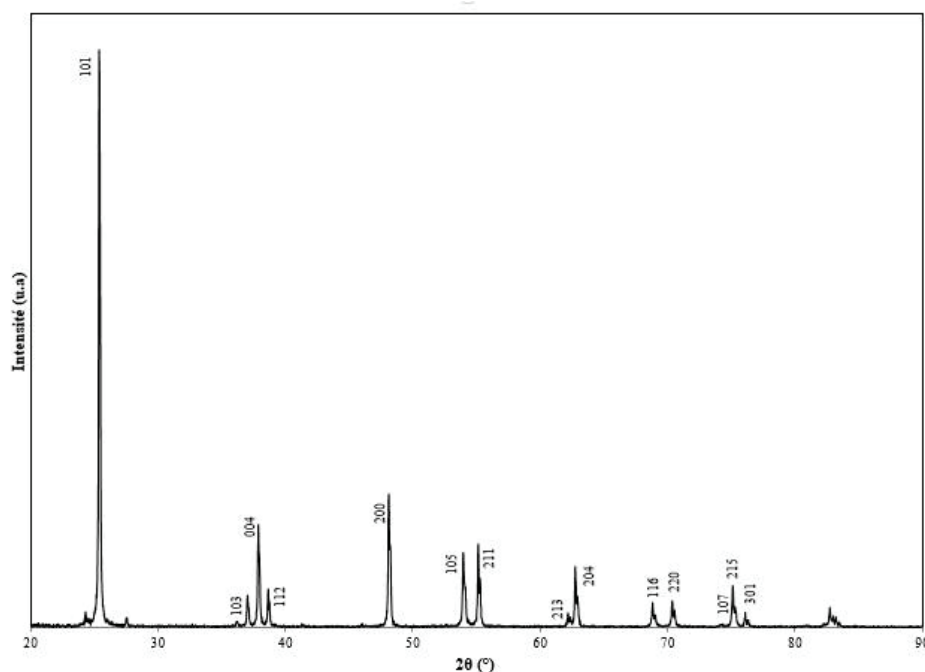


Figure 23 : Diagramme de diffraction des Rayons X obtenu sur la poudre d'anatase commerciale (fiche JCPDS 03-065-5714).

La distribution granulométrique monomodale de la poudre est centrée autour d'une centaine de nanomètres (Figure 24).

Les observations menées par Microscopie Electronique en Transmission justifient les résultats obtenus par granulométrie laser. En effet, la Figure 25 atteste d'une distribution granulométrique homogène centrée autour de 100 nm.

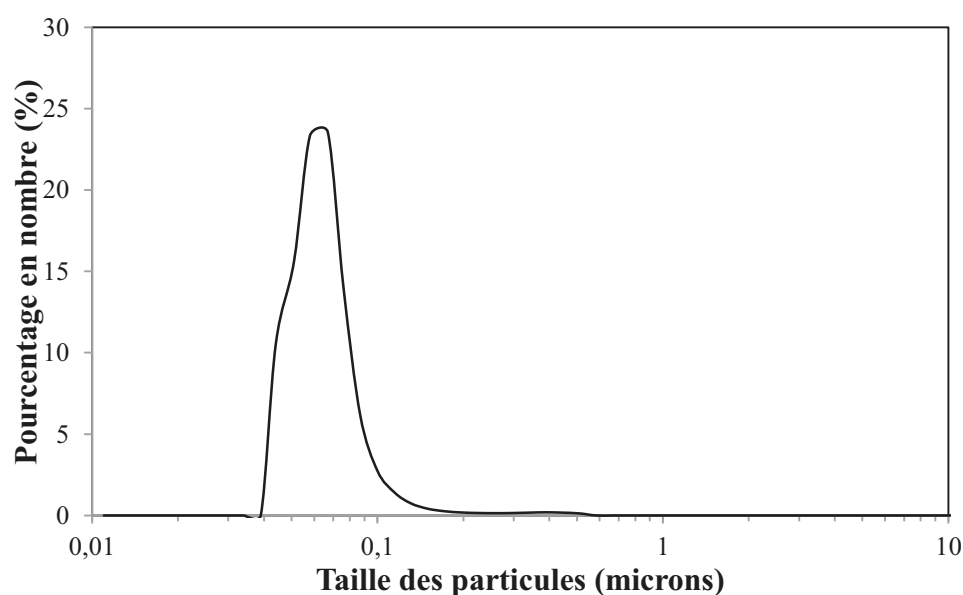


Figure 24 : Distribution granulométrique de la poudre d'anatase obtenue par granulométrie laser.

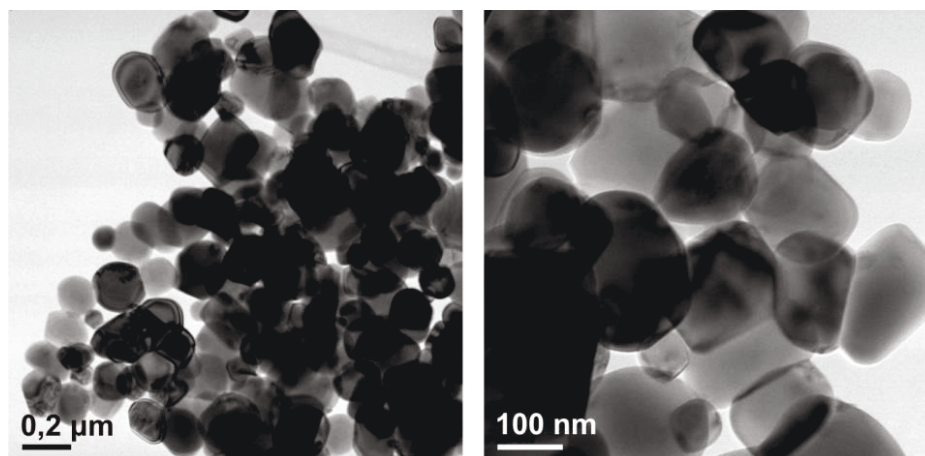


Figure 25 : Observations par MET de la poudre d'anatase commerciale.

II.5.2 Traitements thermiques appliqués

L'étendue de la solution solide de l'oxycarbure de titane TiC_xO_y fut explorée à deux températures distinctes (1500°C et 1600°C). En se basant sur l'étude cinétique préliminaire établie par J. David durant sa thèse [140], et en particulier sur les valeurs d'avancements calculées en fonction de la température et du temps de traitement thermique, deux isothermes du diagramme de phase ternaire Ti-C-O ont ainsi pu être investies. Une fois homogénéisé, chaque mélange de poudre fut placé dans un creuset en carbone vitreux afin de subir un traitement thermique dans un four à résistance graphite (V.A.S, AET Technologies, Rambouillet, France) sous balayage d'argon. Les caractéristiques et les temps de palier de chacun des traitements thermiques effectué sur les différents lots de poudres sont regroupés dans le Tableau 12.

Stœchiométries visées	1500°C 4h de palier	1600°C 4h de palier
TiC	X	X
$\text{TiC}_{0,90}\text{O}_{0,10}$	X	X
$\text{TiC}_{0,80}\text{O}_{0,20}$	X	X
$\text{TiC}_{0,70}\text{O}_{0,30}$	X	X
$\text{TiC}_{0,60}\text{O}_{0,40}$	X	X
$\text{TiC}_{0,50}\text{O}_{0,50}$	X + 4h de recuit	X + 4h de recuit
$\text{TiC}_{0,40}\text{O}_{0,60}$	X + 4h de recuit	X + 4h de recuit
$\text{TiC}_{0,30}\text{O}_{0,70}$	X + 4h de recuit	X + 4h de recuit
$\text{TiC}_{0,20}\text{O}_{0,80}$		X + 4h de recuit

Tableau 12 : Compositions théoriques des oxycarbures de titane synthétisés par réduction carbothermique de l'anatase.

De manière analogue au système $\text{ZrO}_2\text{-C}$, certains échantillons riches en oxygène ont été homogénéisés une nouvelle fois au mélangeur planétaire à la suite du premier traitement thermique puis recuit à la même température durant 4 heures. La disparition de la phase oxyde résiduelle en DRX à la suite du second traitement, permet de conclure que l'état d'équilibre ne peut être atteint, pour des compositions visées en oxygène, qu'après un traitement de recuit, identique au premier.

III Conditions d'étude des réactions MeO_2/MeC

Plusieurs études visant à comprendre les mécanismes des réactions de carboréduction d'oxydes mentionnent l'intervention d'un vecteur gazeux. En effet, l'influence de la pression partielle de monoxyde de carbone semble régir cette réaction [113,115]. L'étude du domaine de stabilité de l'oxycarbure de titane présentée précédemment est effectuée sur des matériaux pulvérulents placés dans un creuset en carbone vitreux (lui-même placé dans une boîte en graphite) et soumis à un traitement thermique sous Argon dans un four à résistance graphite. La pression partielle de CO n'ayant pu être fixée et contrôlée expérimentalement, les échanges gazeux avec l'atmosphère environnante d'argon sont possibles. En conséquence, l'équilibre thermodynamique ne peut être atteint qu'après un temps de traitement thermique prolongé.

Dans le cas d'assemblages monolithiques, le fait que le système soit confiné entre les deux interfaces réactionnelles pose le problème de savoir ce que deviendra ce gaz vecteur de transport. Il se pose notamment la question de savoir si le carbone solide interviendra en tant que produit réactionnel si le gaz ne peut pas se former. Ceci conduirait alors à un changement dans la nature des processus de diffusion mis en jeu pour assister la formation des oxycarbures, les réactions pouvant alors prendre un caractère solide-solide.

Les données de la littérature [60,115–117,120] mentionnent l'existence de phases intermédiaires (phases de Magnéli) résultant de la réduction progressive du dioxyde de titane. La phase la plus réduite de cette séquence réactionnelle semble être en équilibre avec la phase oxycarbure de composition donnée nucléant aux alentours des régions riches en carbone. L'étude de la réactivité de monolithes de TiO_2/TiC doit permettre de suivre cette séquence réactionnelle et d'identifier l'oxyde de Magnéli le plus réduit en équilibre avec la phase oxycarbure.

Placé dans une matrice en graphite, ce système fermé se retrouve régi par la différence de potentiel chimique. L'utilisation d'un réactif de départ (TiC) alternatif à celui utilisé dans le cas de la réduction carbothermique (noir de fumée) peut modifier le chemin réactionnel. La comparaison des séquences réactionnelles mises en évidence sera discutée dans la partie Chapitre 3.II.2.3 du Chapitre 3.

La mise en œuvre d'assemblages réactionnels nécessite une étape préliminaire de frittage des matières premières et de caractérisation des monolithes densifiés avant recuit qui est détaillée dans la suite de ce chapitre.

III.1 Elaboration des monolithes de carbure de titane et de dioxyde de titane

III.1.1 Principe général du procédé de frittage flash

Le frittage Flash autrement appelé Spark Plasma Sintering (SPS) est une méthode de frittage non-conventionnelle utilisant un champ électrique appliqué directement sur l'échantillon. Cette technique a fait l'objet de brevets [160,161] dans les années 1960 et connaît actuellement un essor considérable. Elle a permis d'accélérer les cinétiques de densification ainsi que les propriétés (mécaniques, optiques...) de plusieurs types de matériaux (métaux, céramiques, verres, polymères, composites).

Le schéma de principe d'un montage traditionnel de frittage flash (Figure 26) se rapproche de celui du frittage sous charge. En effet, une pression uni-axiale est exercée sur un échantillon pulvérulent (ou un monolithe déjà densifié), placé au préalable dans une matrice en graphite. Cette dernière est chemisée d'un film en graphite (papyex) ou de nitrure de bore afin de faciliter le déplacement des pistons durant le phénomène de densification mais également annihile toute réaction entre l'échantillon et la matrice. L'élévation de température est obtenue en appliquant une série d'impulsions de courant électrique à l'extrémité des pistons par l'intermédiaire des électrodes ainsi que des spacers. Cette caractéristique constitue la différence majeure avec la technique de frittage sous charge classique où l'élévation de température est appliquée par l'intermédiaire d'une résistance chauffante le plus souvent en graphite.

Le chauffage de l'échantillon est réalisé par effet Joule lorsque celui-ci est conducteur ou par conduction thermique à partir des pistons et de la matrice lorsque celui-ci est un isolant

électrique [162]. L'enceinte de travail peut être placée sous atmosphère contrôlée (vide poussé, balayage d'argon ou d'azote) selon le type d'échantillons à mettre en forme.

Le principal avantage de cette technique de frittage repose sur l'extrême rapidité des traitements thermiques. En effet, ce type de montage permet une élévation de température extrêmement rapide (plusieurs centaines de degrés par minute). Le contrôle de la température peut être effectué soit, à l'aide de thermocouples placés au contact de la couche de papyex chemisant l'intérieur de la matrice en graphite à basse température, soit par pyrométrie infrarouge pointant sur la matrice à haute température.

Plusieurs études [163–166] mentionnent l'existence de gradients thermiques au sein même d'un même échantillon pouvant induire une différence de microstructure et *in fine*, une différence macroscopique des propriétés du matériau. Vanmeensel et *al.* [164] ont mis en évidence la présence de gradients de température que ce soit au sein d'échantillons conducteurs (TiN) qu'au sein d'échantillons isolants ($3Y-ZrO_2$). Par ailleurs, dans le cas d'un matériau conducteur, le gradient thermique se révèle plus important que dans le cas d'un matériau isolant.

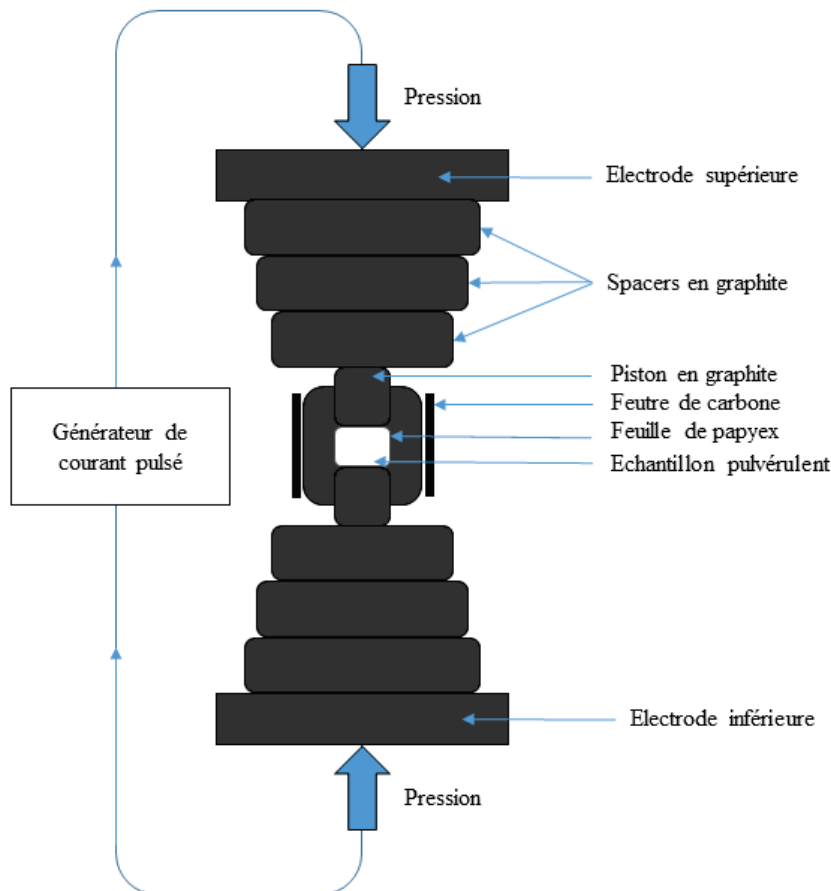


Figure 26 : Schéma de principe d'un montage de frittage SPS.

III.1.2 Frittage SPS du carbure de titane

La méthode de mise en forme et de densification par Spark Plasma Sintering permet d'obtenir des monolithes denses de carbures en accélérant les cinétiques de réactions. En se basant sur les données de la littérature, les cycles de frittage ont été ajustés afin d'obtenir un taux de densification maximal durant le traitement thermique.

Placée dans une matrice cylindrique en graphite ($\phi = 20$ mm), tapissée au préalable d'une feuille de graphite (Papyex[®], Carbone Lorraine, Genevilliers, France), une masse d'environ 3,8 grammes de poudre de carbure de titane (Alfa Aesar, 99,5%) a subi un traitement thermique à 1600°C sous vide dans une enceinte SPS (Dr. Sinter SPS 825, Syntex, Japon). La température de traitement thermique fut contrôlée par pyrométrie Infra-Rouge sur le bord extérieur de la matrice en graphite. Une charge de 50 MPa fut appliquée dès le début du traitement thermique afin de faciliter le phénomène de densification. Après plusieurs essais, une durée de palier de 10 minutes a permis d'obtenir le meilleur taux de densification ($\sim 95 \% \pm 0,5 \%$).

L'état de surface des massifs utilisés durant la réalisation d'assemblages réactionnels est d'une importance capitale. En effet, la rugosité de celle-ci peut influencer la cinétique de diffusion des espèces migrantes si le contact réactionnel entre les différents réactifs de départ n'est pas optimum. Par conséquent, une attention particulière a été dédiée à la mise en œuvre d'un protocole de polissage efficace et reproductible permettant d'atteindre une rugosité inférieure à la taille des grains constitutifs des monolithes de carbure.

Tout d'abord, les monolithes de carbure de titane ont été pré-polis grossièrement à l'aide d'un disque magnétique MD-System 120 (Struers) de manière à retirer la couche de papyex protectrice présente sur chaque face mais également sur la tranche du massif. Par la suite, trois grammages différents de papiers SiC (P180, P400, P1200) ont été utilisés durant l'étape de pré-polissage manuelle afin de rendre les surfaces du massif parallèles. Ce dernier a ensuite été enrobé à froid dans une résine acrylique (Mécaprex, Presi, France). Par la suite, les monolithes sont polis successivement à l'aide de trois suspensions diamantées dont la taille des particules constitutives décroît progressivement (6 microns, 3 microns, puis 1 micron). L'état de surface est contrôlé à chaque étape par des observations répétées en microscopie optique. Enfin, la finalisation du polissage est réalisée à l'aide d'une solution d'alumine constituée de particules dont le diamètre avoisine 500 nm.

Le monolithe fritté a été caractérisé par diffraction des rayons X. Ces analyses ont révélé la présence d'une seule phase cristallisée associée au carbure de titane cubique à faces centrées (fiche JCPDS 00-032-1383).

La microstructure d'une section transverse du carbure de titane fritté à 1600°C a également été analysée par Microscopie Electronique à Bayalage (Figure 27). Une révélation chimique des joints de grains a été effectuée au préalable à l'aide d'une solution de Murakami (10 g de KOH, 10 g $K_3Fe(CN)_6$, 100 mL d'eau). Immergée dans cette solution chauffée à 90°C, le carbure de titane fut attaqué après une dizaine de minutes révélant la morphologie granulaire. Le monolithe fritté n'excédant pas 3 mm d'épaisseur, la répartition granulométrique quantifiée par MEB semble homogène (centrée autour de 7 micromètres).

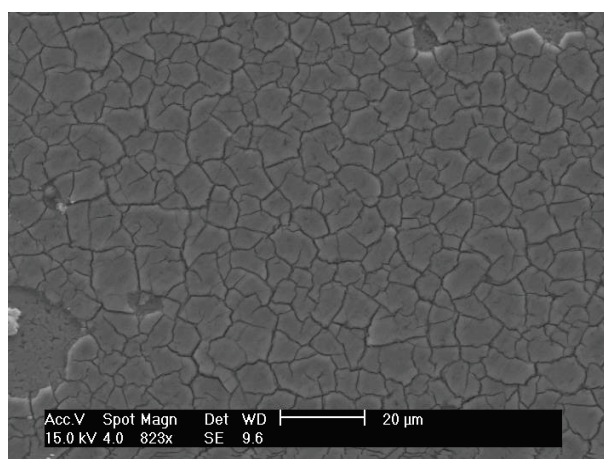


Figure 27 : Observation par MEB de la microstructure d'une section transverse du monolithe carbure de titane fritté par SPS.

III.1.3 Frittage du dioxyde de titane

La poudre de dioxyde de titane utilisée pour réaliser des assemblages réactionnels TiC/TiO₂ est extraite du lot présenté précédemment dans la partie II.5.1 de ce chapitre. En se basant sur les données de la littérature, des monolithes de TiO₂ ont été mis en forme par Spark Plasma Sintering à 1100°C sous vide. Le contrôle de la température a été effectué à l'aide d'un thermocouple placé à l'intérieur de la matrice en graphite au contact du film de carbone protecteur. Sous une pression de 50 MPa, le temps de palier fut d'abord fixé à trois minutes puis réajusté afin d'obtenir un taux de densification final plus élevé (~ 99,8 %).

L'analyse par diffraction des rayons X effectuée sur les monolithes frittés a montré que la poudre d'anatase introduite dans la matrice a subi une transition allotropique irréversible vers une structure rutile (fiche JCPDS 00-021-1276).

Par la suite, l'établissement d'un protocole de polissage des monolithes de dioxyde de titane fut entrepris. Malgré l'utilisation de différents grammages de papier SiC, les différents massifs de TiO_2 sont soumis à de fortes contraintes mécaniques durant cette étape. La dureté de cet oxyde étant grandement inférieure à celle du carbure de titane, la mise en œuvre des couples de réaction n'a pas pu être effectuée en utilisant des monolithes de TiO_2 . Afin de palier à ce problème récurrent, notre choix s'est porté sur l'utilisation de poudre pré-compactée de dioxyde de titane afin d'étudier la réactivité du carbure associé.

III.2 Traitement de recuit

III.2.1 Recuits par traitement thermique classique

La réactivité des carbures de titane frittés par Spark Plasma Sintering a tout d'abord été testée dans un four traditionnel (Nabertherm) sous balayage d'Argon (100 L/h). Ces tests préliminaires eurent pour but principal de déterminer la configuration géométrique adéquate à la mise en œuvre d'assemblage réactionnel carbure de titane/dioxyde de titane. La Figure 28 présente schématiquement quatre configurations géométriques différentes. Le contact réactionnel entre les monolithes des configurations A et B fut amélioré en ajoutant une masse flottante se présentant sous la forme de pistons en graphite utilisables par Spark Plasma Sintering. L'avantage principal des configurations C et D réside dans la possibilité de vérifier que la réactivité du carbure au contact de l'oxyde est isotrope dans le volume des échantillons initiaux. En revanche, l'importante différence entre les coefficients de dilatation thermique respectifs de TiO_2 et de TiC induit de fortes contraintes mécaniques qui, après traitement thermique prolongé, se transforment en fissures macroscopiques. En conséquence, ces deux configurations géométriques n'ont pu être retenues comme des solutions adéquates à l'étude de la diffusion de l'oxygène au sein du carbure. Comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe dédié à la mise en forme des monolithes de dioxyde de titane, l'étape de polissage des massifs induit également la formation de fissures macroscopiques et de rupture complète du massif. Par conséquent, la configuration géométrique B semble la plus simple à mettre en œuvre de façon reproductible et fut retenue pour étudier la réactivité du carbure de titane par frittage sous charge.



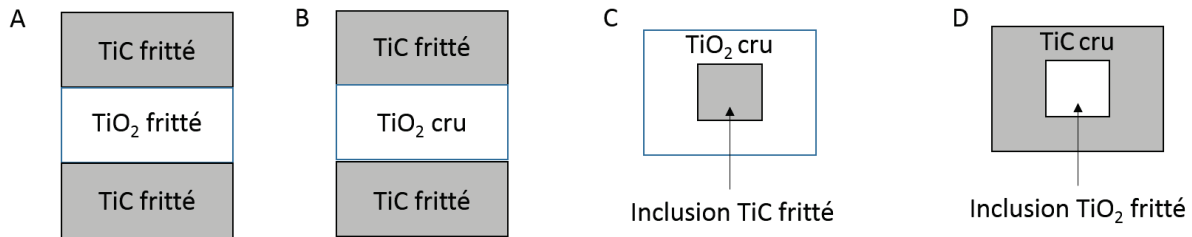


Figure 28 : Configurations géométriques des assemblages réactionnels TiC/TiO₂ expérimentés par recuit dans un four traditionnel.

III.2.2 Recuit par frittage sous charge : Hot Pressing

Des traitements de recuit par Hot-Pressing ont été effectués en utilisant les monolithes de TiC frittés par SPS et de la poudre de TiO₂ pré-compactée. Ces recuits auraient pu être effectués par frittage flash mais l'application d'un courant électrique peut induire une différence de mobilité des différences espèces au sein de l'assemblage réactionnel. Afin de s'abstenir de ce problème, la technique de Hot-Pressing semble être une alternative viable permettant de s'affranchir d'une éventuelle influence du courant électrique. En effet, ce type de montage est similaire à celui d'une enceinte de frittage flash (représentée en Figure 26). La différence majeure entre ces techniques de mise en forme sous charge intervient au niveau du chauffage de l'enceinte. En effet, comme nous l'avons présenté précédemment, l'échantillon est chauffé à l'aide d'un courant électrique dans le cas du traitement thermique par SPS. En revanche, dans le cas d'un traitement thermique mené par Hot-Pressing l'élévation de température est assurée par une résistance en graphite située autour de l'échantillon.

Des assemblages réactionnels mettant en jeu d'une part, le carbure de titane et, d'autre part, du TiO₂ sous sa forme anatase ont été réalisés par Hot-Pressing sous balayage d'argon. La géométrie privilégiée du montage durant cette étude correspond à la configuration B présentée en Figure 28. En effet, deux pastilles de carbures de titane polies sont placées dans une matrice en graphite ($\phi = 20$ mm) chemisée d'une feuille carbonée afin d'éviter toute interaction éventuelle avec celle-ci. Une masse de dioxyde de titane d'environ 2,7 g est pré-compactée et placée entre les deux pastilles de carbures. Par ailleurs, la position de l'interface initiale fut repérée en plaçant un fil d'alliage (90% Platine- 10% Rhodium) écroui et nettoyé au chalumeau à la surface des monolithes de carbures de titane. Le choix de la température de traitement thermique (1100°C) repose sur les conditions de frittage de l'anatase évoquée dans le paragraphe III.1.3 du présent chapitre. La pression uni-axiale appliquée par l'intermédiaire de pistons en graphite équivaut à 50 MPa. En faisant varier le temps de palier du traitement

thermique (0,5h, 1h, 2h, 4h, 6h, 8h, 10h), une étude de la réactivité du carbure de titane en contact avec son oxyde associé a pu être réalisée. Par ailleurs, ces expérimentations ont également permis de commencer à comprendre les mécanismes réactionnels de la déstabilisation du dioxyde de titane en phase de Magnéli dans une enceinte confinée en étudiant ces couples de réaction par microscopie électronique en transmission.



Chapitre 3

Etude de la réactivité des oxydes et des carbures du groupe IVb

Chapitre 3. Etude de la réactivité des oxydes et des carbures du groupe IVb

Le premier objectif de ce chapitre est de présenter les mécanismes réactionnels de la réduction carbothermique de dioxyde des métaux de transition du groupe IVb. L'étude du système Ti-C-O a volontairement été effectuée de manière indépendante aux deux autres de par sa complexité et ses nombreuses différences en termes de mécanismes réactionnels. Par ailleurs, les domaines de stabilité des solutions solides des différents oxycarbures du groupe IVb ont été étudiés par réduction carbothermique afin de déterminer les limites (hautes et basses) de solubilité en carbone et en oxygène des phases oxycarbures, ces données étant nécessaires pour mener à bien la modélisation thermodynamique de ces systèmes (*cf.* Chapitre 4). Au cours de cette étude, l'influence de la température de synthèse (1650, 1750 et 1850°C) sur la solubilité a également été étudiée. Par ailleurs, le dosage chimique des éléments légers (carbone et oxygène) dans les oxycarbures étant une des principales difficultés rencontrées lors de l'étude de ces composés, ce travail a permis d'établir des abaques permettant de définir la composition chimique des oxycarbures à partir de la mesure précise du paramètre de maille obtenu par l'analyse de Rietveld des diagrammes de DRX.

Comme cela a été évoqué dans la partie bibliographique du chapitre 1, le système Ti-C-O nécessite de prendre en compte une succession de phases oxydes sous stoechiométriques en oxygène dérivant de la structure rutile, les phases de Magnéli dont la formulation est de type Ti_nO_{2n-1} et dont le terme ultime le plus réduit est en théorie le composé TiO. Bien qu'il apparaisse de prime abord plus complexe que les systèmes Zr-C-O et Hf-C-O, il reste un système modèle car quelques travaux ont montré que la solution solide TiC-TiO doit être continue [10,66]. On notera qu'il est alors possible d'envisager une transition continue entre le dioxyde TiO_2 et le carbure TiC, la phase TiO qui représente le terme le plus réduit des oxydes étant commune avec la phase la plus oxydée des carbures. Ce système semble donc idéal pour étudier l'interdiffusion carbone-oxygène entre TiO_2 et TiC. La troisième partie de ce chapitre consacrée au système Ti-C-O, concernera tout d'abord l'étude des poudres TiO_2 -C. Il s'agira de vérifier que la solution solide TiC-TiO est continue et d'établir les abaques permettant de définir la composition chimique des oxycarbures à partir de la valeur précise du paramètre de maille. Dans un second temps, une étude préliminaire sera consacrée au couple réactionnel TiO_2 -TiC. Partant de céramiques massives frittées au préalable par SPS, la réaction entre ces deux composés sera initiée en effectuant un recuit de diffusion par Hot-

Pressing afin d'étudier si la séquence réactionnelle escomptée est bien observée, les échanges chimiques entre TiO_2 et TiC opérant en système confiné. Le cas échéant, nous tenterons de préciser quel composé de Magnéli $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ est en équilibre avec quelle phase oxycarbure TiC_xO_y au niveau de l'interface réactionnelle. Il s'agira donc d'établir les termes ultimes des phases entre lesquelles l'équilibre thermodynamique s'installe. Ces données serviront ensuite de base dans la construction du diagramme ternaire Ti-C-O.

I Les systèmes Zr-C-O et Hf-C-O

I.1 Etude des mécanismes réactionnels de la réduction carbothermique de l'hafnie et comparaison avec ceux mis en jeu lors de la réduction carbothermique de la zircone

I.1.1 Le système HfO_2 -C

Comme nous l'avons rappelé dans le premier chapitre de ce manuscrit, l'étude des réactions de carboréduction s'effectue à partir de l'analyse post-mortem par DRX et MET d'échantillons présentant un degré d'avancement ξ comprises entre 0 et 1. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans la revue RCS-Advances [151].

I.1.1.1 Etude de la réaction par diffraction des rayons X

La Figure 29a présente les différents diffractogrammes des rayons X normalisés, obtenus sur les poudres synthétisées par réduction carbothermique en fonction des valeurs d'avancement de réaction (ξ). Dans un premier temps, il est à noter une diminution progressive de l'intensité des raies de diffraction de l'hafnie monoclinique (fiche JCPDS 00-043-1017) pour des valeurs de ξ comprises entre 0 et 0,7. Contrairement à ce qui avait été observé dans le système ZrO_2 -C, la variété tétragonale de l'hafnie n'a pas été observée durant l'étude menée par diffraction des rayons X. En effet, la température de transition allotropique de la variété monoclinique vers la variété tétragonale (environ 1830°C) étant supérieure à la température de traitement thermique appliquée (1650°C), celle-ci ne peut être stabilisée dans ces conditions de synthèse. En revanche, l'intensité des raies caractéristiques du carbure d'hafnium augmente progressivement avec l'avancement de la réaction. Cette observation traduit la consommation progressive de la phase oxyde au profit de la formation d'une phase carbure. Un examen détaillé du profil des raies de la phase HfC a mis en avant le caractère

monophasé de l'échantillon (fiche JCPDS 00-039-1017). Cependant, un agrandissement de la raie (511) du carbure d'hafnium de chaque diffractogramme (Figure 29b) dénote d'un léger décalage en 2θ vers les faibles angles lorsque la valeur de l'avancement augmente.

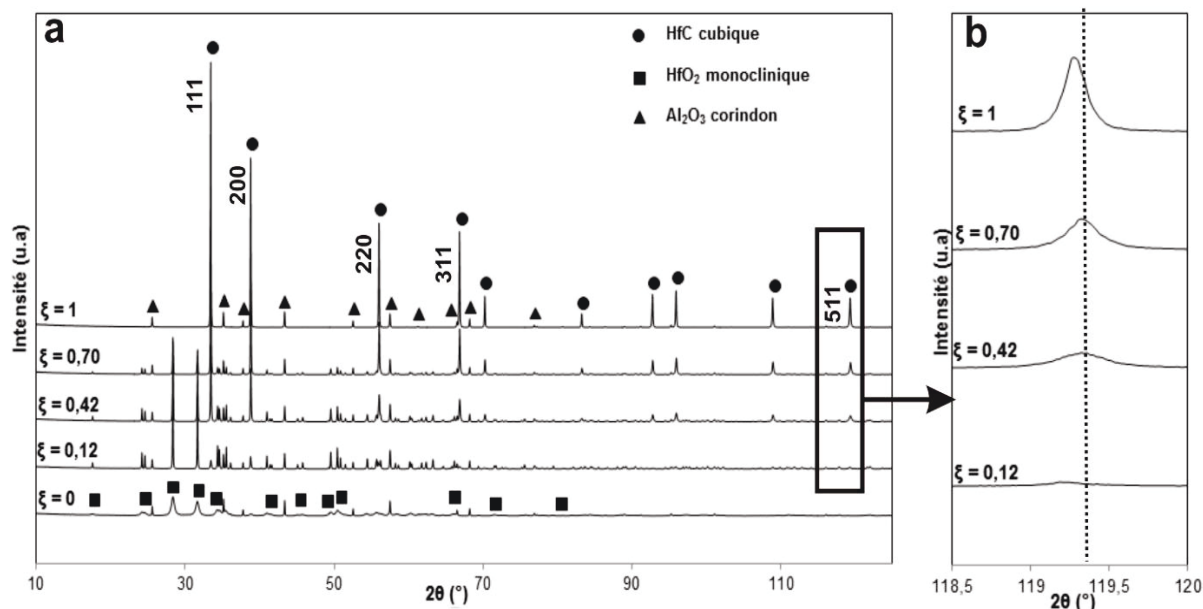


Figure 29 : a - Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres synthétisées à différents avancements de la réaction, b - élargissement sur la raie (511) de l'oxycarbure d'hafnium.

Pour chaque échantillon, le paramètre de maille du carbure d'hafnium a pu être déterminé de façon précise par un affinement de Le Bail du diagramme de DRX au moyen du logiciel Fullprof[®]. Les corrections de positionnement de l'échantillon susceptibles d'induire un décalage des raies du diagramme ont été apportées en introduisant un étalon interne d'alumine (*cf.* Chapitre 2 partie I.1.3). La Figure 30 représente l'évolution de la valeur du paramètre de maille obtenue par la méthode d'affinement de Le Bail en fonction de l'avancement de la réaction ξ . Cette augmentation, bien que faible en comparaison avec le système $\text{ZrO}_2\text{-C}$, est une nouvelle fois liée à la progressive substitution des atomes d'oxygène par ceux de carbone au sein du réseau de l'oxycarbure d'hafnium ; le rayon de l'atome d'oxygène ($R_{\text{O}} = 0,67 \text{ \AA}$) étant inférieur à celui de l'atome de carbone ($R_{\text{C}} = 0,74 \text{ \AA}$). Il est également à noter que la valeur du paramètre de l'oxycarbure d'hafnium en fin de réaction ($a_{\text{HfC}_x\text{O}_y} = 4,6378 \text{ \AA} \pm 0,0005$) est proche aux incertitudes près de celle du carbure stœchiométrique ($a_{\text{HfC}} = 4,638 \text{ \AA} \pm 0,005$) proposée dans la littérature [1].

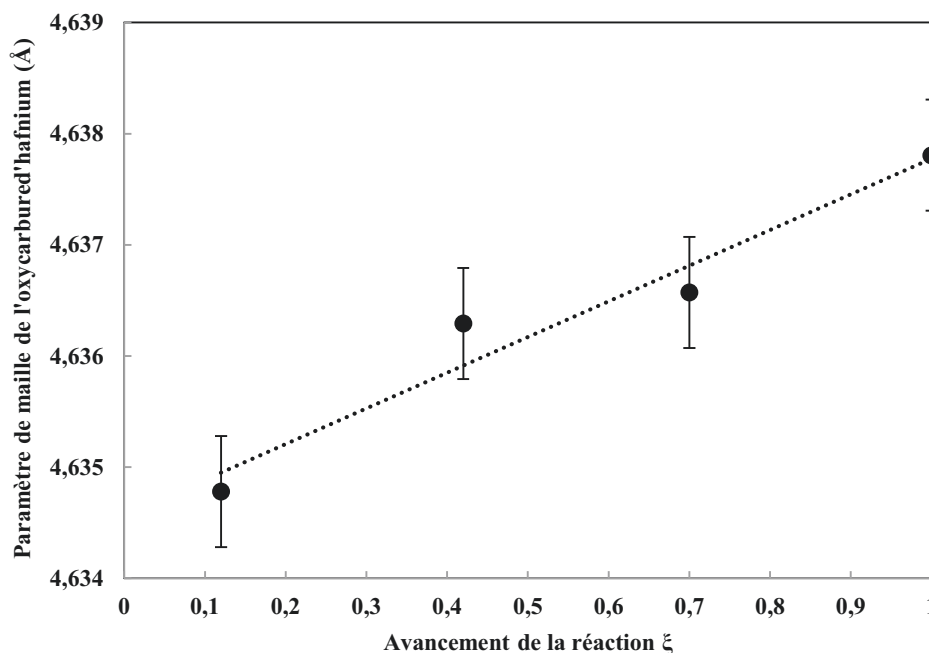


Figure 30 : Evolution du paramètre de maille de l'oxycarbure d'hafnium affiné par la méthode de Le Bail en fonction de l'avancement de la réaction.

Concernant l'hafnie, il est également intéressant de comparer le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de départ avec celui obtenu à un avancement $\xi = 0,12$. Pour rappel, cette valeur d'avancement est obtenue en effectuant seulement une montée en température à 1650°C suivie d'une redescende immédiate à température ambiante (*cf.* Chapitre 2 partie II.4.2). La faible valeur d'avancement de l'échantillon et le très faible pourcentage de phase carbure dans le diagramme de DRX laissent supposer que la quantité d'hafnie présente à ce stade de la réaction est peu différente de celle introduite initialement dans le mélange. De plus, la position angulaire des raies de diffraction en 2θ n'est pas modifiée durant cette étape, ce qui signifie que le paramètre de maille de l'oxyde reste constant au cours de la réaction. En revanche, comme en atteste la Figure 31, la forme de la raie de diffraction (111) évolue de façon drastique durant la montée en température. En effet, la valeur de la largeur intégrée à mi-hauteur associée à la raie (111) de l'hafnie de départ est très élevée ($F_{\text{whm}} = 0,2235^\circ$). Elle subit une importante diminution durant la montée en température pour atteindre une valeur de $0,0432^\circ$ pour un avancement égal à 0,12. Cette observation laisse supposer que la taille des particules initiales d'hafnie, estimée proche de 17 nm à l'aide du logiciel Fullprof, subit une importante augmentation durant la montée en température pour atteindre une taille proche de plusieurs centaines de nanomètres en début de palier. En conséquence, la contribution à l'élargissement des raies de diffraction due à la taille des particules n'est plus observée pour un avancement $\xi = 0,12$.

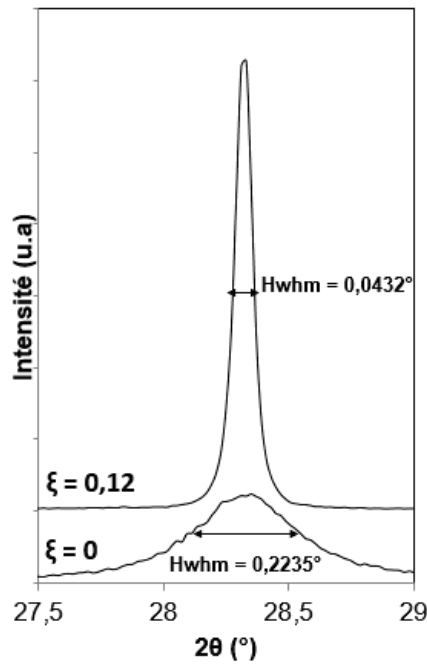


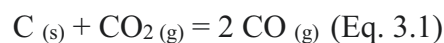
Figure 31 : Agrandissement sur la raie (111) de l'hafnie.

I.1.1.2 Etude structurale des mécanismes réactionnels par microscopie électronique en transmission

I.1.1.2.1 La déstabilisation des réactifs

- **Déstabilisation du noir de fumée**

Le carbone utilisé lors de réaction de carboréduction d'oxydes du groupe IVb se présente initialement sous la forme de balles d'environ 300 nm constituées de plans carbonés enroulés autour du centre de la particule (Figure 32a). La morphologie de ces grappes de carbone turbostratique est modifiée durant la réaction comme en atteste la Figure 32b. En effet, la périphérie de ces balles n'est plus lisse laissant apparaître des plans carbonés déchiquetés. Cette observation atteste de la réactivité et de la déstabilisation du noir de fumée durant la réaction avec l'atmosphère réductrice. Au contact du dioxyde de carbone environnant, le carbone s'oxyde sous forme de monoxyde de carbone selon l'équilibre de Boudouard (Eq. 3.1) :



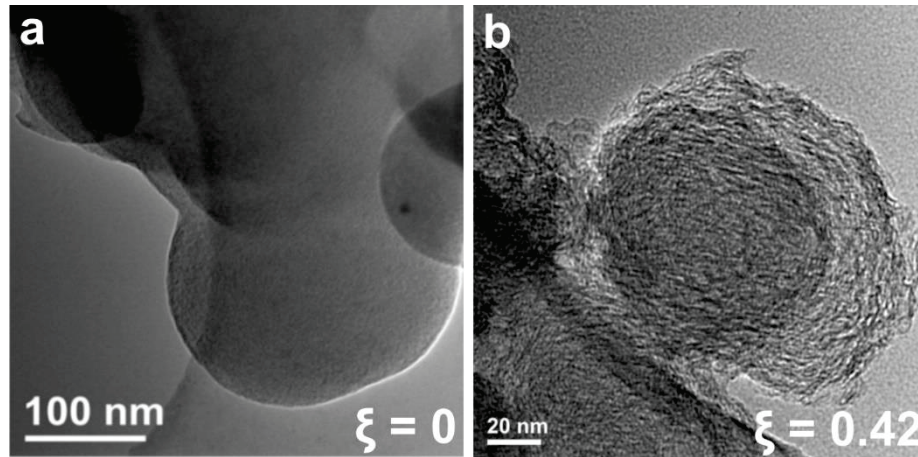


Figure 32 : Micrographies MET du carbone turbostratique : a - à $\xi = 0$, b - $\xi = 0,42$.

- Déstabilisation de l'hafnie

La Figure 33 présente l'évolution microstructurale de l'hafnie en fonction de l'avancement de la réaction ξ . L'hypothèse précédemment formulée suite aux analyses de la largeur intégrée à mi-hauteur des raies de diffraction des rayons X de l'hafnie est confirmée par microscopie électronique en transmission. En effet, durant la montée en température ($0 < \xi < 0,12$), les particules initiales de HfO_2 subissent un phénomène de coalescence comme en attestent les Figure 33 a et b. Pour un avancement de réaction $\xi = 0,12$, la taille des particules d'hafnie est comprise entre 400 et 500 nm, justifiant ainsi l'évolution du profil des raies de diffraction observées dans la partie I.1.1.1.

Après $\xi = 0,12$ et plus particulièrement à partir de d'une valeur supérieure à 0,42, une diminution significative de la taille des cristallites d'hafnie est observée lorsque la valeur de ξ augmente (Figure 33). De plus, ces particules expriment progressivement des faces cristallines et acquièrent donc un caractère automorphe au cours de la réaction. L'analyse par diffraction électronique en sélection d'aire a permis d'indexer les faces cristallines exprimées par la particule présentée en Figure 34. En se basant sur le diagramme de diffraction électronique associé, la Figure 34 a montré que les faces (100) et (010) sont redressées tandis qu'à l'inverse les deux autres faces de la particule sont obliques comme en atteste la présence de franges d'égales épaisseurs, parallèles à la direction $\langle 110 \rangle$. Une rotation progressive autour de la rangée b^* du réseau réciproque de la particule en condition de diffraction révèle la présence de marches cristallines à la périphérie du cristal (voir zone cerclée sur la Figure 34b). En poursuivant la rotation, les facettes cristallines qui limitent ces marches sont redressées et peuvent alors s'indexer à partir du digramme de diffraction obtenu en aire

sélectionnée (Figure 34c). Ces marches sont associées aux mêmes plans cristallins que ceux limitant le cristal étudié à savoir les plans (1-11) et (111) (Figure 34c).

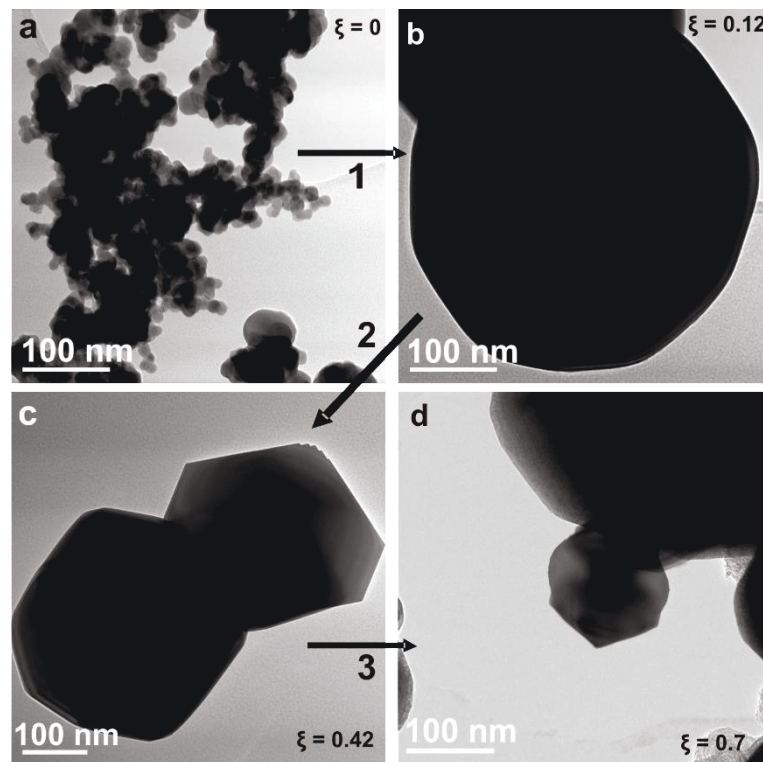


Figure 33 : Evolution microstructurale des particules d'hafnie en fonction de l'avancement, a - $\xi = 0$, b - $\xi = 0,12$, c - $\xi = 0,42$, d - $\xi = 0,70$.

Les différentes observations menées par microscopie électronique en transmission sur les lots de poudres d'oxycarbure de zirconium et d'hafnium n'ont jamais permis de mettre en évidence un contact réactionnel direct entre l'oxyde de départ et le noir de fumée. Ces observations semblent en bonne adéquation avec les études précédemment menées dans la littérature suggérant une réaction solide/gaz plutôt que solide/solide [120,141]. L'interface HfO_2 /carbone étant non réactive, il se pose la question de savoir où se situe le site de nucléation de l'oxycarbure, les produits de réaction étant généralement observés au contact entre les réactifs de départ lors de réactions de type solide-solide.

Le même type de marches cristallines est également observé à l'échelle nanométrique par microscopie électronique en haute résolution (Figure 34-d). La présence de ces marches semble être une signature structurale pouvant être considérée comme caractéristique du phénomène de déstabilisation de l'hafnie. Cet argument sera plus particulièrement développé lors de la discussion au cours de laquelle les mécanismes de déstabilisation seront décrits.

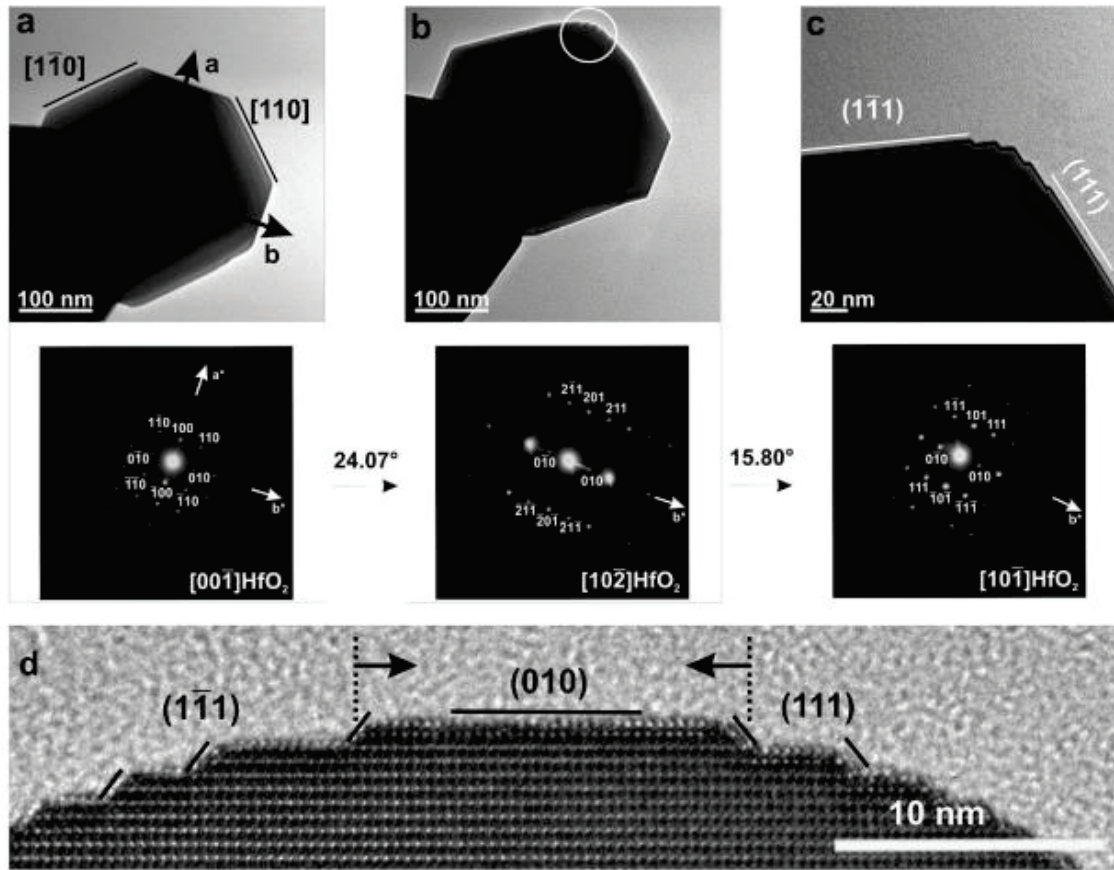


Figure 34 : Micrographies MET d'une expérience de rotation dans le réseau réciproque de l'hafnie mettant en évidence la présence de marches cristallines (zone cerclée en blanc). ($\xi = 0,42$) a- image et son diagramme de diffraction électronique selon l'axe de zone $[00\bar{1}]$, b- image et son diagramme de diffraction électronique selon l'axe de zone $[10\bar{2}]$, c- image et son diagramme de diffraction électronique selon l'axe de zone $[10\bar{1}]$, d- Image haute résolution obtenue à partir de l'axe de zone $[10\bar{1}]$ démontrant l'existence de marche à l'échelle nanométrique.

I.1.1.2.2 La formation de la phase oxycarbure

Comme nous venons de le voir et comme en atteste la Figure 35, le contact entre les deux réactifs se révèle non réactif malgré la présence des marches cristallines (voir zone fléchées en traits pleins) situées à la périphérie des particules d'hafnie. L'oxycarbure d'hafnium observé par diffraction des rayons X ne se forme pas directement à l'interface des deux réactifs mais il apparaît sous la forme de particules plutôt sombres au sein du carbone libre. Ces résultats sont très similaires à ceux observés lors de la réduction carbothermique de la zircone et laissent supposer que la phase oxycarbure se forme par l'intermédiaire d'un phénomène de germination-croissance (Figure 35, traits en pointillés).

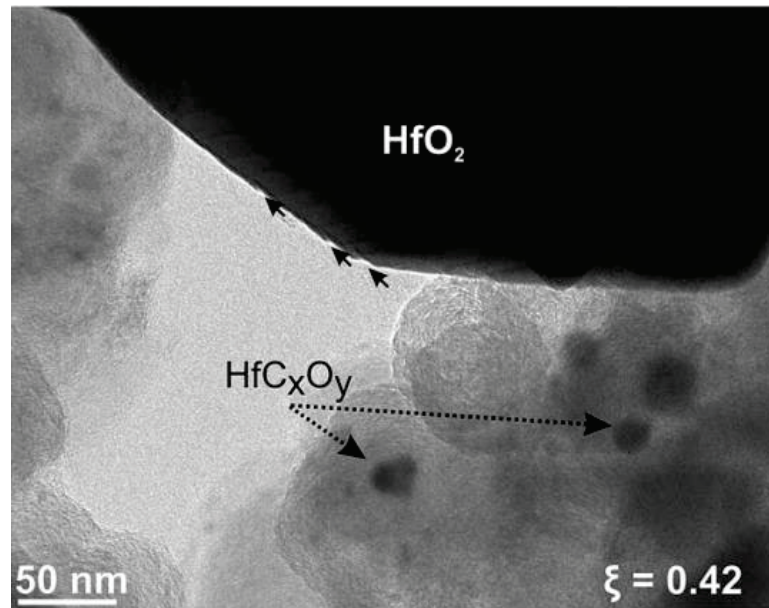


Figure 35 : Micrographie MET à un avancement $\xi = 0,42$ démontrant le contact non réactif entre les particules d'hafnie et de carbone. La particule d'hafnie présente des marches cristallines traduisant le phénomène de déstabilisation de l'oxyde (zone fléchée en traits pleins). Les sites de nucléations de la phase oxycarbure sont localisés aux abords des balles de carbone libre.

Une analyse détaillée de ces régions montre que les nuclei d'oxycarbure d'hafnium, caractérisés par diffraction électronique en aire sélectionnée, peuvent être assimilés à des particules de type cœur-coquille dont le cœur est constitué d'un monocristal d'oxycarbure (Figure 36 a et b) enveloppé par une gangue amorphe située en périphérie de la cristallite (Figure 36c). Une cartographie chimique en mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) au sein de cette même région a permis de mettre en évidence la présence d'oxygène au sein de ces structures cœur-coquille (Figure 36d).

Cette méthode d'analyse ne permet pas d'obtenir une stœchiométrie précise de la phase oxycarbure qui nucléée. Il est par ailleurs possible que l'oxygène mis en évidence soit plus particulièrement confiné dans la gangue amorphe entourant les nuclei, comme c'était déjà le cas dans le système ZrO₂-C.

La Figure 37 met en évidence le phénomène de grossissement des particules d'oxycarbure d'hafnium avec l'avancement de la réaction. Un agrandissement sur la périphérie de la cristallite (Figure 37b) confirme que la présence de la gangue amorphe demeure pour un avancement de réaction $\xi = 0,7$.

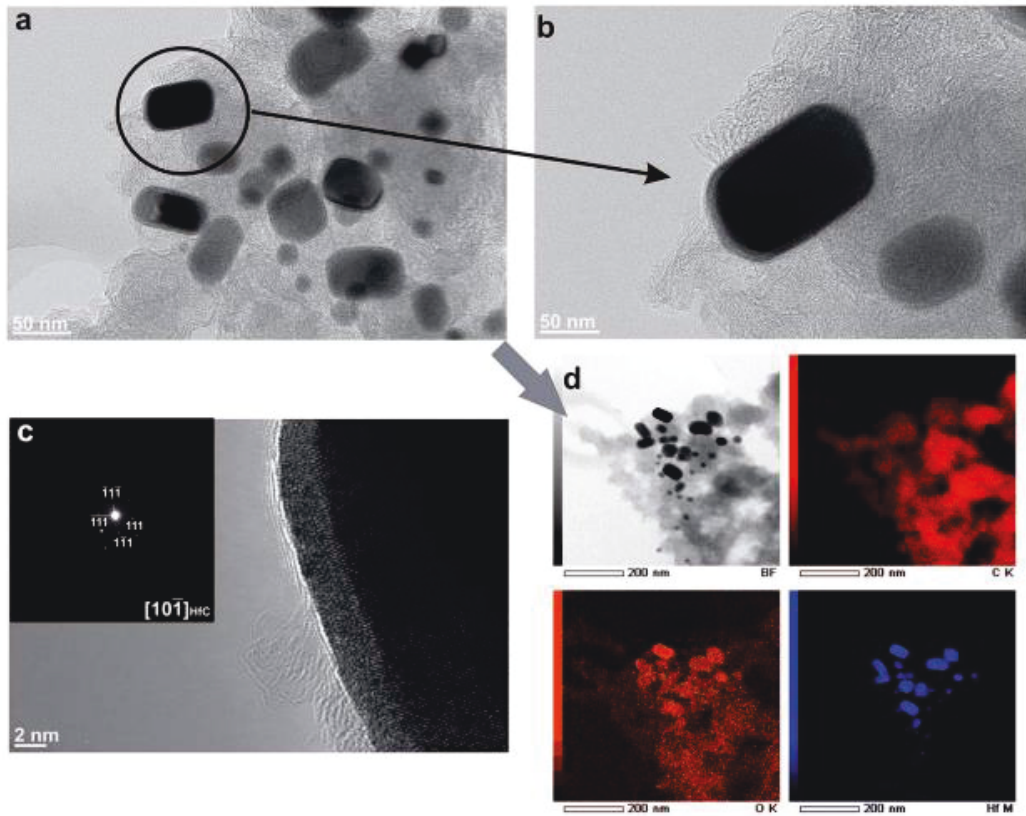


Figure 36 : Micrographie MET : a - d'une zone de nucléation, b - d'un noyau présentant une morphologie core-shell, c - de la présence d'une gangue amorphe située en périphérie des nucléi et le diagramme de diffraction électronique du cœur de la particule, d - Cartographie en STEM de la zone de nucléation mettant en évidence la présence de carbone, d'oxygène et d'hafnium.

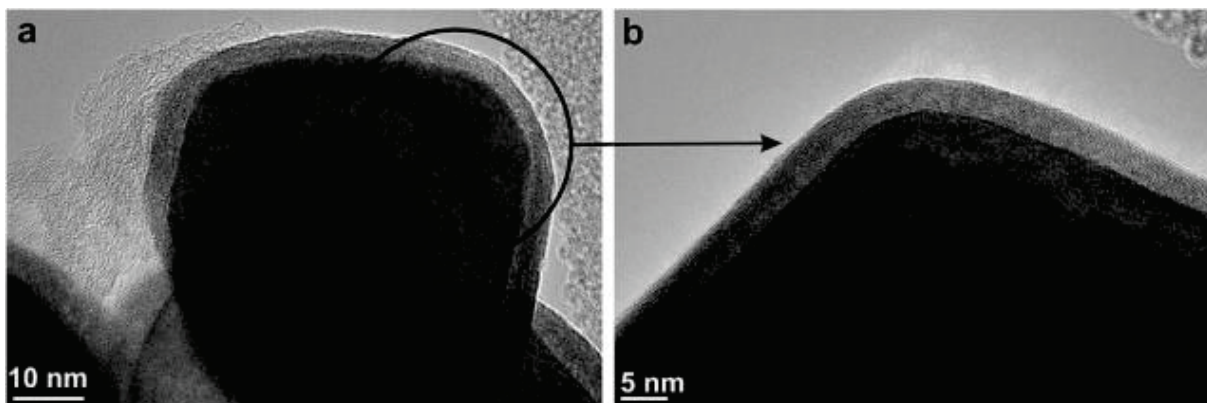


Figure 37 : Observations MET d'une particule d'oxycarbure d'hafnium à $\xi = 0,7$. a - Vue générale, b - Agrandissement sur couche extérieure amorphe de la particule.

Cependant une analyse approfondie de l'échantillon révèle un début de cristallisation de cette couche en périphérie de certaines cristallites d'oxycarbure comme en attestent les phénomènes de 'Moiré' mis en évidence par les micrographies MET haute résolution présentées en Figure 38 a et b.

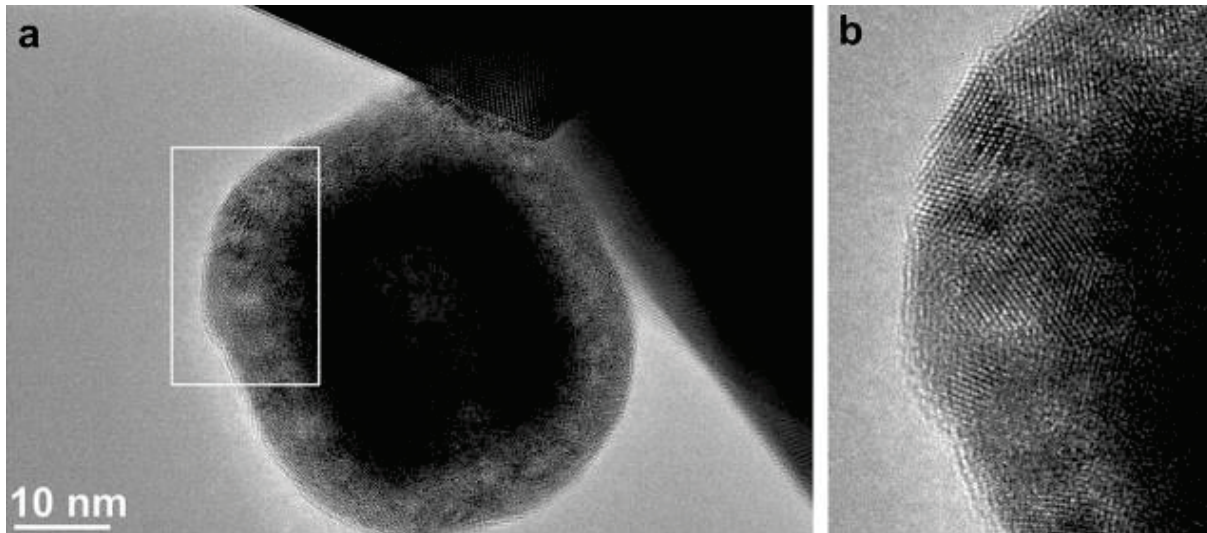


Figure 38 : Observations MET d'une particule d'oxycarbure d'hafnium à $\xi = 0,7$ présentant un début de cristallisation de la couche périphérique. a - Vue générale, b - Agrandissement de la zone encadrée en blanc sur la gangue périphérique de la particule présentant des franges de Moiré.

I.1.1.2.3 Le produit final à $\xi = 1$

Les observations MET (Figure 39) menées sur les échantillons obtenus à un avancement de réaction $\xi = 1$ indiquent que la couche amorphe (ou partiellement cristallisée) en périphérie des grains d'oxycarbure d'hafnium a disparu. Seules quelques particules isolées présentent à leur surface des petits ilots qui représentent des restes de cette couche externe (Figure 39 c). En fin de réaction, les particules d'hafnie ont complètement disparu, corroborant les résultats obtenus en diffraction des rayons X (Figure 29). En revanche, l'échantillon contient du carbone résiduel n'ayant pas été incorporé dans le réseau de l'oxycarbure. Par conséquent, cette observation implique que le produit final est sous-stœchiométrique en carbone. La phase synthétisée en fin de réaction est par conséquent un oxycarbure d'hafnium riche en carbone et non un carbure stœchiométrique.

Il est à noter que les cristallites d'oxycarbure d'hafnium présentent toutes une même morphologie facettée (Figure 39c). Ce résultat sera discuté ultérieurement, mais il diffère singulièrement de ce qui était observé dans le système $\text{ZrO}_2\text{-C}$ dans lequel les cristallites d'oxycarbure présentaient une géométrie quelconque (habitus xénomorphe) en fin de réaction. En revanche, certaines particules d'oxycarbure présentent une morphologie arrondie probablement due à un phénomène de coalescence en fin de traitement thermique (Figure 39b). La distribution moyenne en tailles des cristallites est homogène (centrée autour de 300 nm) et n'excède généralement pas 400 nm.

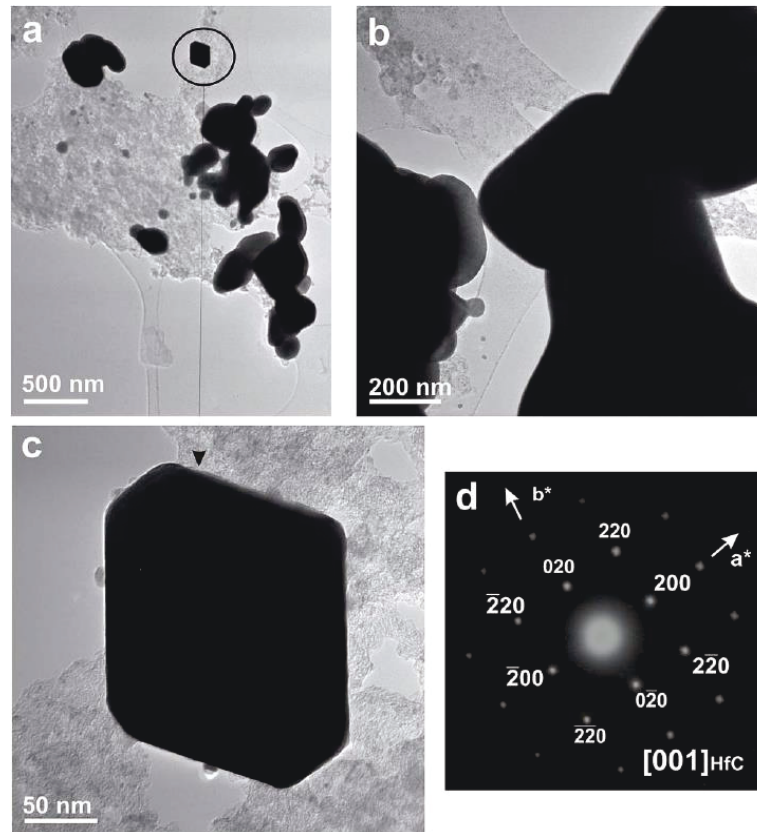


Figure 39 : Observations MET de la poudre d'oxycarbure d'hafnium à $\xi = 1$. a - Vue générale du produit final contenant de l'oxycarbure d'hafnium et du carbone libre résiduel, b - Observations MET des agglomérats dans la poudre finale, c - Agrandissement sur une particule et son diagramme de diffraction électronique obtenu par sélection d'aire - d.

I.1.2 Le système $\text{ZrO}_2\text{-C}$

L'étude des mécanismes réactionnels de la réduction carbothermique de la zirconie fut l'objet d'un travail antérieur [141] auquel le lecteur peut se référer (*cf.* Chapitre 1 partie II.2.1). Ces auteurs ont démontré le caractère purement reconstructif de cette réaction et mis en évidence un phénomène de nucléation de la phase oxycarbure aux abords de la phase carbonée. Cette étude a également révélé que le transport des espèces vers le site de nucléation se faisait *via* un vecteur gazeux se présentant sous la forme de monoxyde de zirconium. La réaction carbothermique est régie par une succession d'équilibres mettant en jeu d'une part, des espèces gazeuses et, d'autre part, des espèces sous forme solide. Une comparaison de ces mécanismes avec ceux impliqués lors de la carboréduction de l'hafnie sera discutée dans la suite de ce manuscrit.

I.2 Le mécanisme réactionnel généralisé de la réduction carbothermique d'oxydes du groupe IVb de structure monoclinique

Les observations menées sur les échantillons synthétisés à différents avancements de la réduction carbothermique de l'hafnie n'ont pas mis en évidence de contact réactionnel entre les deux réactifs de départ : l'hafnie et le noir de fumée (Figure 35). De plus, la nucléation de la phase oxycarbure d'hafnium est exclusivement observée au voisinage des balles de carbone turbostratique. Cette observation suggère que la réduction carbothermique n'est pas une réaction solide-solide où se développe le produit entre les deux réactifs. En effet, comme pour le système C-O-Zr, l'intervention d'un vecteur gazeux durant la formation de la phase oxycarbure semble être l'hypothèse réactionnelle la plus probable.

Le caractère purement reconstitutif de cette réaction ne permet pas de synthétiser des particules dont la répartition granulométrique est inférieure à 100 nm. Ce résultat est ici encore très semblable à celui obtenu lors de l'étude de la réduction carbothermique de la zircone [141]. La taille moyenne du produit final, centrée autour de 300 nm, est comparable à celle obtenue dans la littérature en utilisant des voies de synthèses différentes [75,149,150]. Bien que la distribution en taille des particules d'oxycarbure soit large à $\xi = 0,12$ (Figure 29b), la réduction carbothermique de l'hafnie ne s'avère pas être une voie de synthèse adéquate pour obtenir des cristallites nanométriques.

L'étude détaillée de la morphologie des particules d'hafnie au cours de la réaction a mis en évidence un phénomène de coalescence de ces dernières durant la montée en température (Figure 33). Bien que cette phase ne soit pas thermodynamiquement stable dans les conditions de synthèse utilisées (en atmosphère réductrice), il se produit un phénomène de grossissement granulaire de manière à réduire l'énergie de surface de la poudre de dioxyde d'hafnium. Ce phénomène se produit à une température inférieure à celle de la réduction carbothermique ce qui traduit que son énergie de Gibbs est bien inférieure à celle de la réaction. Le même phénomène a également été observé durant l'étude de la carboréduction de l'anatase [120]. Ce résultat semble donc démontrer que la taille originelle des particules de dioxyde n'est pas un facteur influençant la taille des cristallites d'oxycarbure. En revanche, les caractéristiques du traitement thermique telles que la durée et la température de traitement thermique sont des facteurs déterminant la morphologie du produit final.

A $\xi = 0,12$, les particules d'hafnie présentent une morphologie sphérique contrastant avec celle observée pour un avancement de réaction égal ou supérieur à 0,42 (Figure 33). En effet, à ce stade de la réaction, les cristallites de dioxyde acquièrent un caractère automorphe révélant la croissance de facettes cristallines bien définies. Cette microstructure particulière est similaire à celle observée durant l'étude de la réaction de la zircone et du carbone [141]. Par conséquent, la présence de ces bordures peut être interprétée de manière identique comme étant caractéristique du processus de déstabilisation du dioxyde au contact de l'atmosphère environnante riche en monoxyde de carbone. La zircone et l'hafnie étant iso-structurales, le mécanisme de déstabilisation des deux dioxydes semble être corrélé à la structure cristalline. En effet, pour ces deux composés, les différentes bordures peuvent être indexées par les familles de plans $\{111\}$ et $\{100\}$. Ces deux types de familles correspondent aux plans les plus denses de la structure cristalline monoclinique de groupe d'espace $P2_1/c$ et sont composés d'une alternance de couches anioniques et cationiques dans la direction normale à ces plans. Lorsqu'une couche anionique de ces familles de plans se retrouve en contact avec l'atmosphère environnante de $\text{CO}_{(g)}$, la surface de l'hafnie est réduite en produisant un dégagement gazeux de dioxyde de carbone. La couche cationique sous-jacente se retrouve alors au contact du monoxyde de carbone et peut constituer une couche de passivation empêchant la réduction du dioxyde. Le phénomène de déstabilisation ne peut se poursuivre qu'en rompant les liaisons chimiques à l'aplomb des marches cristallines libérant un composé constitué d'hafnium et d'oxygène sous forme gazeuse. Ce phénomène induit une migration des marches cristallines dans le sens rétrograde (Figure 34d voir flèches).

Les constantes d'équilibres des réactions potentielles entre $\text{Hf}_{(s)}$, $\text{Hf}_{(g)}$, $\text{HfO}_{(g)}$, $\text{HfO}_{(s)}$, $\text{HfO}_{2(g)}$, $\text{HfO}_{2(s)}$ et $\text{HfC}_{(s)}$ ont été calculées à l'aide du logiciel Thermo-Calc à partir de la base de données thermodynamiques SSUB5 [167], dans le but de construire le diagramme de volatilité du système Hf-C-O présenté en Figure 40 et d'identifier la nature du gaz vecteur du métal de transition. L'ensemble des constantes d'équilibre associées aux différentes réactions envisagées pour construire ce diagramme est présenté en Annexe 5. Par ailleurs, cette annexe a également pour vocation de fournir au lecteur une justification des réactions utilisées ou non durant le tracé. Ce diagramme représente, à 1650°C , l'évolution du logarithme de la pression partielle de HfO_x en fonction de la pression partielle de monoxyde de carbone. Comme nous l'avons vu précédemment, la déstabilisation de l'hafnie est régie par la présence de monoxyde de carbone au sein du lot de poudre. Dans ce contexte, il est vraisemblable qu'au contact des cristallites de dioxydes d'hafnium, cette pression partielle soit supérieure à 10 Pa (valeur

définissant la limite entre les domaines de stabilité des phases $\text{Hf}_{(g)}$ et $\text{HfO}_{(g)}$ sur le diagramme de la Figure 40). Par conséquent, la phase thermodynamiquement stable dans nos conditions de synthèse, correspond au monoxyde d'hafnium sous forme gazeuse. Ainsi, lors de la déstabilisation de l'hafnie, le gaz vecteur d'hafnium serait le monoxyde $\text{HfO}_{(g)}$.

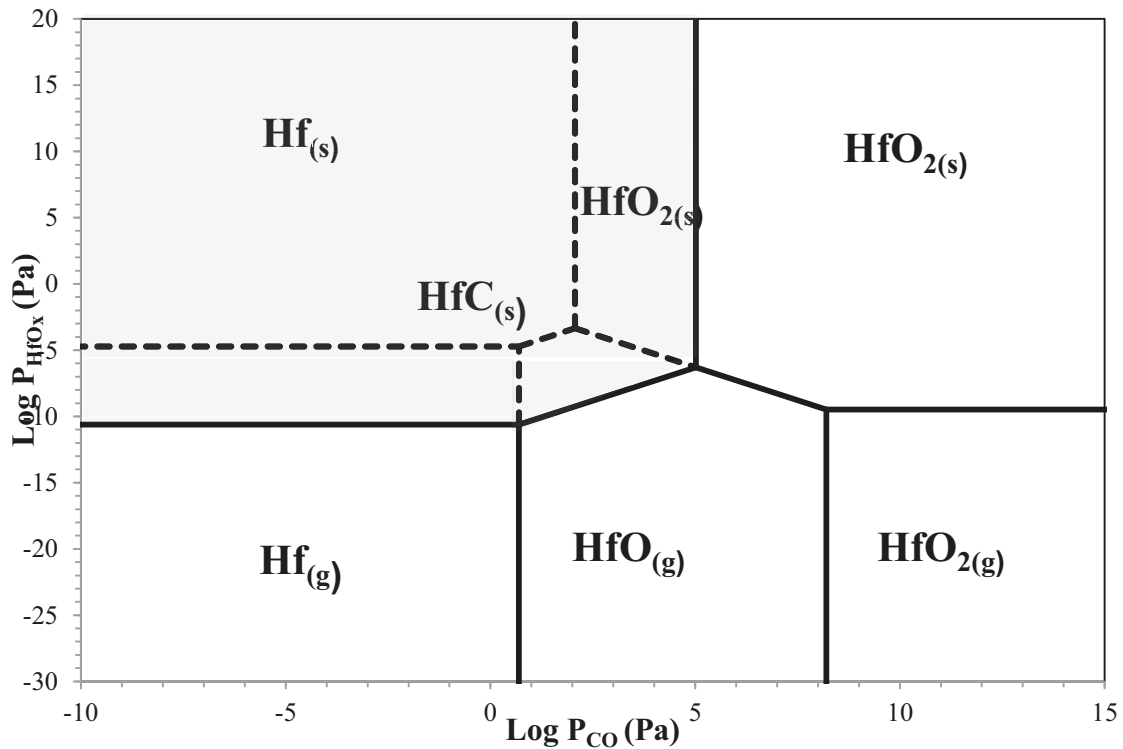
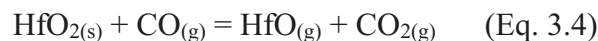
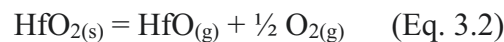


Figure 40 : Diagramme de volatilité Hf-C-O à 1650°C en fonction de la pression partielle de monoxyde de carbone.

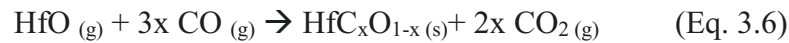
L'équilibre solide-gaz régissant le phénomène de déstabilisation de l'hafnie peut alors être décrit comme la somme de deux équilibres partiels tels que :



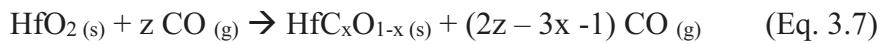
Sur le second site réactionnel, le phénomène de déstabilisation du noir de fumée est similaire à celui observé durant la réduction carbothermique de la zircone. En effet, les feuillets graphitiques constituant ces balles de carbone se retrouvent déchiquetés en surface (Figure 32b). Le carbone semble réagir avec l'atmosphère environnante riche en dioxyde de carbone produisant un dégagement de monoxyde de carbone selon l'équilibre de Boudouard :



Le monoxyde d'hafnium est transporté sous forme gazeuse vers le site de nucléation observé par microscopie électronique en transmission. La co-condensation de $\text{HfO}_{(g)}$ et $\text{CO}_{(g)}$ (Eq. 3.6) entraîne la formation de l'oxycarbure d'hafnium nucléant au sein du carbone amorphe (Figure 36). Il est à noter que cette équation de co-codensation ne constitue par une réaction élémentaire puisque la probabilité de réaction d'un nombre de moles non entier de molécule de monoxyde de carbone est extrêmement faible.



Les équations (3.4), (3.5) et (3.6) correspondent à des réactions partielles dont la somme entraîne la réaction globale suivante :



Proche du site de nucléation, la co-condensation de $\text{HfO}_{(g)}$ et de $\text{CO}_{(g)}$ (Eq. 3.6) entraîne une variation locale de la quantité d'oxygène due au dégagement de dioxyde de carbone pouvant expliquer la présence de la gangue amorphe riche en oxygène présente autour des nuclei d'oxycarbure d'hafnium. Une fois que le dioxyde d'hafnium a été totalement consommé ($\xi = 0,70$), l'excès de carbone présent encore au sein de l'échantillon enrichit cette couche amorphe de manière à ce que sa composition s'égale avec celle de la phase oxycarbure présente au cœur de la particule (Figure 38). Ce résultat est semblable à celui observé durant l'étude du système $\text{ZrO}_2\text{-C}$ [141].

La variété cubique à faces centrées de groupe d'espace Fm-3m est la seule structure cristalline de l'oxycarbure d'hafnium observée durant l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X (Figure 29). La présence d'une variété allotropique intermédiaire de structure monoclinique de l'oxycarbure d'hafnium n'a pas été observée durant cette étude et infirme les résultats obtenus par Li et *al.* [75]. Le faible décalage angulaire de la raie (511) (Figure 29b) de l'oxycarbure d'hafnium corroboré par l'évolution faible du paramètre de maille correspond à une légère modification de la composition de la phase HfC_xO_y durant la réaction. En effet, entre $\xi = 0,12$ et $\xi = 1$, le paramètre de maille augmente de façon linéaire de 0,05% de sa valeur initiale. Cette observation contraste singulièrement avec l'évolution du paramètre de maille de l'oxycarbure de zirconium avec l'avancement de la réaction mis en évidence par David et *al.* [141]. Ces auteurs ont démontré que pour des valeurs d'avancement de réaction



comprises entre 0,2 et 0,8 le paramètre de maille de la phase ZrC_xO_y était quasiment constant (augmentant seulement de 0,06% de sa valeur nominale) ce qui laissait supposer que sa composition était également constante. Ils ont également noté une augmentation brutale du paramètre de maille de 0,2% en fin de réaction accompagnée d'une modification de la morphologie des cristallites d'oxycarbure de zirconium mise en évidence par MET. En effet, les grains de ZrC_xO_y perdent leur caractère automorphe au-delà $\xi = 0,8$ et présentent alors une grande quantité de dislocations dont la mobilité facilite l'homogénéisation chimique intra-granulaire en fin de réaction. Dans le cas du système $\text{HfO}_2\text{-C}$, le mécanisme réactionnel n'est constitué que d'une seule étape et la morphologie de l'oxycarbure d'hafnium n'évolue pas au cours de la réaction. La phase HfC_xO_y nucléant au milieu du carbone turbostratique présente une composition riche en carbone voisine de sa composition d'équilibre atteinte en fin de réaction. Ce système ne nécessite donc pas d'être homogénéisé chimiquement expliquant ainsi l'absence de dislocation au sein des cristallites d'oxycarbure d'hafnium.

La faible évolution compositionnelle de la phase oxycarbure d'hafnium depuis le début du phénomène de nucléation jusqu'à la fin de la réaction laisse supposer que le domaine de stabilité thermodynamique de la solution solide HfC_xO_y est beaucoup plus restreint que celui de ZrC_xO_y .

La suite de ce chapitre sera dédiée à l'étude des domaines d'existence de ces deux phases dans le but d'obtenir des données pertinentes pour mener à bien la modélisation des diagrammes de phases Me-C-O (avec Me = Hf, Zr)

I.3 Etude des domaines de stabilité des solutions solides des oxycarbures de zirconium et d'hafnium

Les études antérieures visant à comprendre les mécanismes impliqués dans les réactions de carboréduction des oxydes monocliniques laissent supposer que le domaine de stabilité de la solution solide de l'oxycarbure de zirconium est plus étendu que celui de l'oxycarbure d'hafnium. En conséquence, la suite de cette étude sera dédiée à définir les limites (haute et basse) de ce domaine monophasé MeC_xO_y . Précédemment, il a été mis en évidence que les échantillons à $\xi = 1$ sont constitués d'une phase oxycarbure présentant des traces d'oxygène et de carbone sous forme libre. La limite haute du domaine de stabilité de la phase MeC_xO_y sera associée dans la suite du manuscrit à la phase oxycarbure la plus riche en carbone pouvant être synthétisée en équilibre avec le carbone libre. Par analogie, la limite

d'une phase oxycarbure. Seul le diagramme de diffraction associé à la composition théorique la plus riche en oxygène ($\text{ZrC}_{0,80}\text{O}_{0,20}$) présente des raies caractéristiques de la variété monoclinique de la zirconie (Fiche JCPDS 00-037-1484), dont la position est repérée sur la Figure 41 par des étoiles. Malgré un temps de traitement thermique prolongé (8 heures de palier), qui pour les autres échantillons est suffisant pour atteindre le degré d'avancement maximum de la réaction, l'échantillon reste biphasé. Nous en déduisons que la zirconie présente est vraisemblablement une phase résiduelle, la teneur en carbone de l'échantillon étant probablement entièrement consommée pour former la phase oxycarbure saturée en oxygène. Ainsi dans cet échantillon, l'oxycarbure coexiste à l'équilibre avec la zirconie.

La Figure 42 regroupe les différents diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur les échantillons synthétisés à 1750°C. Les diagrammes de diffraction correspondant aux compositions théoriques (rapport $\text{C}/\text{Zr} \geq 0,80$) ne sont constitués que d'une seule phase cristallisée assimilée à l'oxycarbure de zirconium ZrC_xO_y . Contrairement aux résultats obtenus à 1650°C, l'échantillon de composition théorique $\text{ZrC}_{0,80}\text{O}_{0,20}$ synthétisé à 1750°C est exempt de zirconie résiduelle. En effet, à cette température, la présence de zirconie n'est observée que pour des rapports théoriques C/Zr inférieurs ou égaux à 0,75. En conséquence, la limite basse du domaine de stabilité de la solution solide ZrC_xO_y semble être décalée vers des teneurs plus riches en oxygène avec l'élévation de température.

A première vue, cette tendance ne semble pas être confirmée par la Figure 43 présentant les différents diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur les poudres synthétisées à 1850°C. En effet, la présence de zirconie résiduelle sous sa forme monoclinique (zone cerclée en noir) est observée sur le diagramme de diffraction correspondant à un rapport théorique $\text{C}/\text{Zr} = 0,75$ ainsi que pour les compositions théoriques plus riches en oxygène. Cependant, le calcul mené par affinement de Rietveld du pourcentage de zirconie contenue au sein des échantillons de composition théorique $\text{ZrC}_{0,75}\text{O}_{0,25}$, laisse clairement apparaître que la zirconie, qui représentait 2,71 % en masse de l'échantillon à 1750°C n'est plus qu'à l'état de trace (0,71 % en masse) à 1850°C. Ce résultat semble donc confirmer que la limite basse du domaine de stabilité de la solution solide de la phase oxycarbure augmente avec la température.



de zirconium (Figure 41b, Figure 42b et Figure 43b). Il est à noter que pour des températures de synthèse de 1750°C et 1850°C, ce déplacement n'est observé que pour des rapports théoriques $C/Zr \geq 0,80$. Le décalage observé entre ces différents diagrammes peut être associé à une variation du paramètre de maille de la phase oxycarbure causée par une variation compositionnelle. En effet, les atomes d'oxygène se substituant à ceux de carbone au sein du réseau de l'oxycarbure, ce phénomène induit une variation du paramètre de maille se répercutant sur la position angulaire des différentes raies par l'intermédiaire de la loi de Bragg. L'évolution du paramètre de l'oxycarbure de zirconium sera discutée ultérieurement une fois les résultats des analyses chimiques élémentaires présentés.

A l'opposé, les raies (511) des diagrammes de diffraction des rayons X correspondant aux compositions les plus riches en oxygène ($ZrC_{0,75}O_{0,25}$, $ZrC_{0,70}O_{0,30}$ et $ZrC_{0,60}O_{0,40}$) sont centrées autour de la même position angulaire. L'analyse des profils de ces raies n'a pas mis en évidence de dissymétrie particulière. Chaque courbe est modélisée à l'aide du logiciel Peakoc de façon satisfaisante par une courbe de type pseudo-Voigt, ce qui démontre qu'une seule phase oxycarbure est présente. De plus, l'élargissement de ces raies est faible confirmant l'homogénéité compositionnelle de la phase oxycarbure au sein d'un même lot de poudre.

Ce résultat indique que l'oxygène ne peut pas entrer d'avantage dans le réseau de l'oxycarbure de sorte que la limite de la solution solide d'oxygène au sein de l'oxycarbure est atteinte. Pour des compositions caractérisées par de plus grandes quantités d'oxygène, l'oxycarbure saturé qui est en équilibre avec la zircone représente la limite basse de la solution solide en oxygène.

I.3.1.2 Caractérisations morphologiques

Les poudres synthétisées par réduction carbothermique à 1650°C, 1750°C et 1850°C ont été observées par microscopie électronique en transmission (Figures 44-46). Ces différents lots présentent des cristallites dont la taille, très similaire, est comprise entre 0,5 et 1 micromètre. De plus, la morphologie arrondie des particules est observée au sein de chaque échantillon quelle que soit la température de synthèse appliquée.

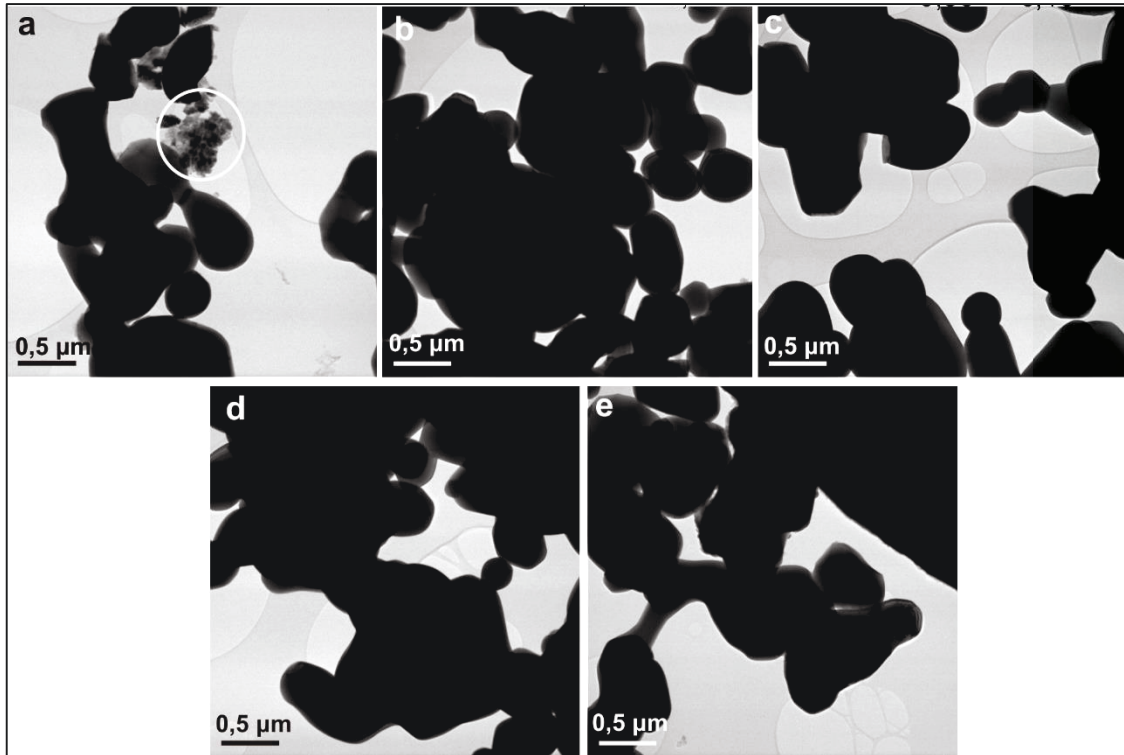


Figure 44 : Micrographies MET des poudres d'oxycarbure de zirconium synthétisées à 1650°C : a - ZrC, b - ZrC_{0,95}O_{0,05}, c - ZrC_{0,90}O_{0,10}, d - ZrC_{0,85}O_{0,15}, e - ZrC_{0,80}O_{0,20}.

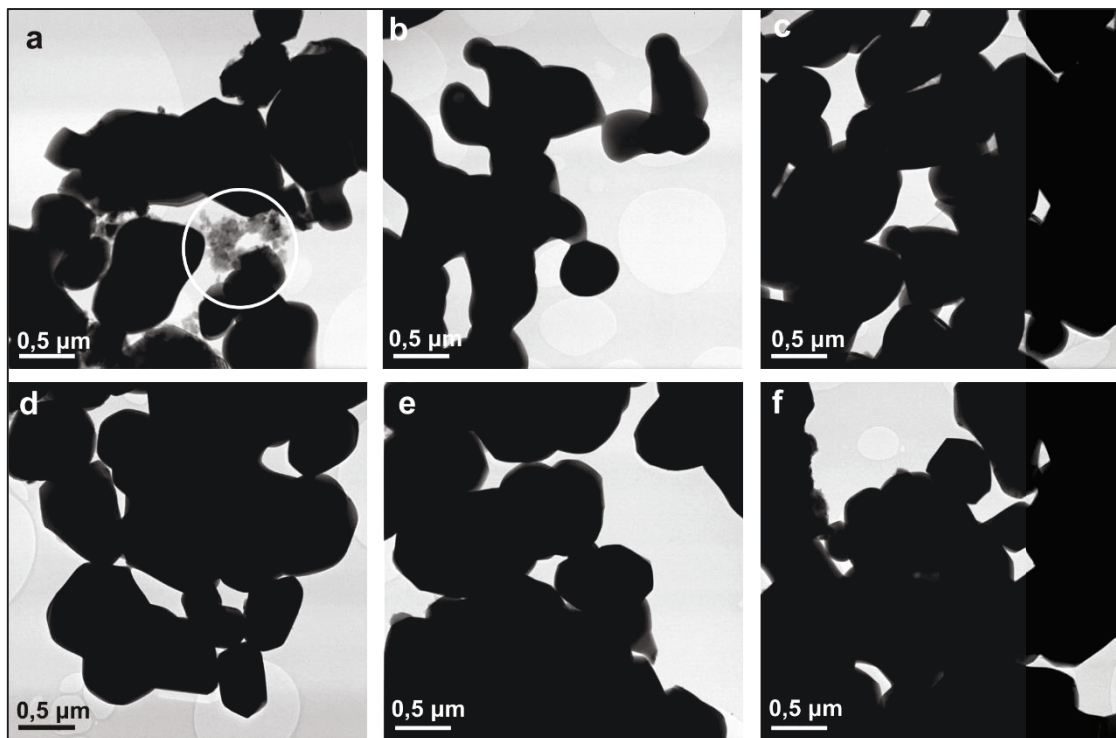


Figure 45 : Micrographies MET des poudres d'oxycarbure de zirconium synthétisées à 1750°C : a - ZrC, b - ZrC_{0,95}O_{0,05}, c - ZrC_{0,90}O_{0,10}, d - ZrC_{0,80}O_{0,20}, e - ZrC_{0,75}O_{0,25} f - ZrC_{0,70}O_{0,30}.

Rappelons ici que la MET est un outil de caractérisation très performant pour mettre en évidence le carbone libre, même lorsque ce dernier est présent à l'état de quelques pourcents molaires au sein de l'échantillon, le pourcentage volumique étant alors non négligeable compte tenu du faible poids atomique du carbone. Quelle que soit la température de synthèse, l'observation des échantillons ne révèle pas de carbone sous forme libre dans les échantillons présentant des teneurs théoriques en carbone inférieures ou égales à 0,95. En effet, seuls les échantillons dont le rapport théorique C/Zr est égal à 1 présentent des résidus de carbone turbostratique (zone encerclée en blanc sur les Figure 44a, Figure 45a et Figure 46a) dont la microstructure est similaire à celle présentée dans le Chapitre 2.

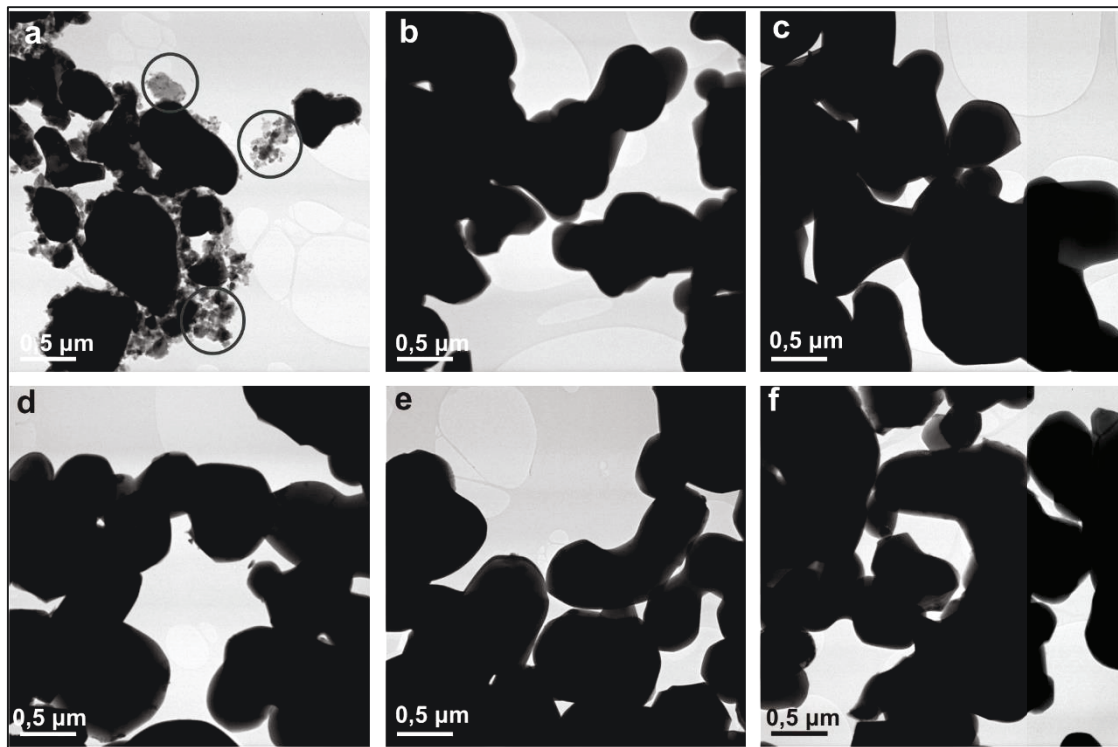


Figure 46 : Micrographies MET des poudres d'oxycarbure de zirconium synthétisées à 1850°C : a - ZrC, b - $\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$, c - $\text{ZrC}_{0,90}\text{O}_{0,10}$, d - $\text{ZrC}_{0,80}\text{O}_{0,20}$, e - $\text{ZrC}_{0,75}\text{O}_{0,25}$ f - $\text{ZrC}_{0,70}\text{O}_{0,30}$.

I.3.1.3 Caractérisations chimiques

La méthode d'analyse chimique élémentaire par combustion a permis de recalculer la stœchiométrie réelle des poudres d'oxycarbure synthétisées. Les pourcentages massiques obtenus par cette méthode de caractérisation ainsi que les stœchiométries d'oxycarbure recalculées sur la base de ces résultats à 1650°C, 1750°C et 1850°C, font respectivement l'objet des Tableaux 13 - 15. La stœchiométrie des échantillons d'oxycarbure monophasé ne

présentant pas de phase secondaire soit sous forme cristallisée (ZrO_2) soit amorphe (carbone), est calculée directement à partir des pourcentages massiques d'oxygène et de carbone fournis en analyse élémentaire.

Dans la gamme de mesure étudiée, l'incertitude absolue sur la quantité d'oxygène mesurée est proche de 0,5 % massique tandis que l'erreur relative sur la mesure de la quantité de carbone est proche de 0,4 % massique. Le pourcentage massique théorique d'oxygène contenu au sein des échantillons d'oxycarbure de zirconium est compris entre 0 et 6,10 % (Tableau 13). Par conséquent, une erreur absolue de 0,5% massique correspond à une erreur de 1 % atomique sur la stœchiométrie calculée. Le pourcentage massique théorique de carbone dans les échantillons de ZrC_xO_y est compris entre 6 et 12% (Tableau 13). Une erreur relative de 0,4 % massique correspond en moyenne à 0,2 % atomique sur la stœchiométrie calculée.

Stœchiométries théoriques	O (% mass)	C (% mass)	C _{libre} (%mass)	Stœchiométries déterminées
$\text{ZrC}_{1,00}$	0,70	11,16	0,37	$\text{ZrC}_{0,95\pm0,01}\text{O}_{0,04\pm0,02}$
$\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$	0,95	11,00	-	$\text{ZrC}_{0,94\pm0,01}\text{O}_{0,06\pm0,02}$
$\text{ZrC}_{0,90}\text{O}_{0,10}$	1,73	10,23	-	$\text{ZrC}_{0,88\pm0,01}\text{O}_{0,11\pm0,02}$
$\text{ZrC}_{0,85}\text{O}_{0,15}$	2,51	9,74	-	$\text{ZrC}_{0,84\pm0,01}\text{O}_{0,16\pm0,02}$
$\text{ZrC}_{0,80}\text{O}_{0,20}$	3,06	9,50	-	$\text{ZrC}_{0,83\pm0,01}\text{O}_{0,17}$ + (2,19 %) ZrO_2

Tableau 13 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus par des analyses chimiques élémentaires sur les poudres d'oxycarbure de zirconium synthétisées à 1650°C.

Stœchiométries théoriques	O (% mass)	C (% mass)	C _{libre} (%mass)	Stœchiométries déterminées
$\text{ZrC}_{1,00}$	0,68	10,93	0,44	$\text{ZrC}_{0,96\pm0,01}\text{O}_{0,04\pm0,02}$
$\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$	0,91	10,82	-	$\text{ZrC}_{0,93\pm0,01}\text{O}_{0,06\pm0,02}$
$\text{ZrC}_{0,90}\text{O}_{0,10}$	1,75	10,51	-	$\text{ZrC}_{0,91\pm0,01}\text{O}_{0,09\pm0,02}$
$\text{ZrC}_{0,80}\text{O}_{0,20}$	2,78	9,41	-	$\text{ZrC}_{0,81\pm0,01}\text{O}_{0,18\pm0,02}$
$\text{ZrC}_{0,75}\text{O}_{0,25}$	3,50	8,92	-	$\text{ZrC}_{0,80\pm0,01}\text{O}_{0,20\pm0,02}$ + (2,47 %) ZrO_2
$\text{ZrC}_{0,70}\text{O}_{0,30}$	4,63	8,40	-	$\text{ZrC}_{0,81\pm0,01}\text{O}_{0,19\pm0,02}$ + (11,18 %) ZrO_2
$\text{ZrC}_{0,60}\text{O}_{0,40}$	7,48	7,54	-	$\text{ZrC}_{0,76\pm0,01}\text{O}_{0,24\pm0,02}$ + (22,12 %) ZrO_2

Tableau 14 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus par des analyses chimiques élémentaires sur les poudres d'oxycarbure de zirconium synthétisées à 1750°C.

Stœchiométries théoriques	O (% mass)	C (% mass)	C_{libre} (%mass)	Stœchiométries déterminées
ZrC _{1,00}	0,43	11,05	0,57	ZrC _{0,94±0,01} O _{0,03±0,02}
ZrC _{0,95} O _{0,05}	1,12	10,85	-	ZrC _{0,93±0,01} O _{0,07±0,02}
ZrC _{0,90} O _{0,10}	2,95	10,67	-	ZrC _{0,91±0,01} O _{0,09±0,02}
ZrC _{0,80} O _{0,20}	2,03	9,64	-	ZrC _{0,82±0,01} O _{0,18±0,02}
ZrC _{0,75} O _{0,25}	3,54	8,89	-	ZrC _{0,78±0,01} O _{0,22±0,02} + (0,71 %) ZrO ₂
ZrC _{0,70} O _{0,30}	5,25	8,82	-	ZrC _{0,78±0,01} O _{0,22±0,02} + (9,53 %) ZrO ₂
ZrC _{0,60} O _{0,40}	7,55	7,92	-	ZrC _{0,74±0,01} O _{0,26±0,02} + (19,85 %) ZrO ₂

Tableau 15 : Tableau récapitulant les résultats obtenus par des analyses chimiques élémentaires sur les poudres d'oxycarbure de zirconium synthétisées à 1850°C.

Pour les échantillons monophasés, les résultats de l'analyse chimique de l'oxycarbure (Tableau 13-Tableau 15) sont en excellent accord avec les compositions théoriques ciblées. Cette observation traduit le fait que les conditions opératoires de synthèse des phases oxycarbures sont bien maîtrisées et n'entraînent pas de pertes de matière non désirées. Pour ces échantillons, la différence entre les compositions théoriques et mesurées des échantillons est très petite et non significative car elle est inférieure à l'erreur de mesure.

Le cas des échantillons excédentaires en carbone libre

Dans les échantillons correspondant aux compositions théoriques ZrC, la quantité de carbone et d'oxygène de l'oxycarbure a été déterminée en prenant soin de quantifier séparément l'excès de carbone libre. Celui-ci est oxydé en effectuant une combustion partielle à 1100°C des échantillons les plus riches en carbone (Voir Tableaux 13-15). Cette température permet de mesurer seulement le carbone n'ayant pas été inséré dans le réseau de l'oxycarbure. En déduisant la contribution liée au carbone libre, la stœchiométrie des oxycarbures de zirconium a pu ainsi être déterminée. Dans ces échantillons, les analyses chimiques montrent que les composés oxycarbure présentent les compositions ZrC_{0,95}O_{0,04 ± 0,02} (Tableau 13), ZrC_{0,96}O_{0,04 ± 0,02} (Tableau 14) et ZrC_{0,94}O_{0,03 ± 0,02} (Tableau 15) aux températures respectives de 1650, 1750 et 1850°C. La différence mise en évidence entre les compositions chimiques étant inférieure aux erreurs expérimentales, nous pouvons supposer que la limite supérieure de la solution solide riche en carbone est indépendante de la température de synthèse. Elle correspondrait alors à une phase de composition moyenne de type ZrC_{0,95}O_{0,04 ± 0,02}. Il est à noter que cette composition est en bon accord avec les résultats

préliminaires obtenus dans une étude antérieure menée au laboratoire [68]. Enfin, ces résultats confirment que les carbures ZrC_x n'ont pu être obtenus par des réactions carbothermiques, une faible quantité d'oxygène étant toujours piégée dans le réseau cristallin du carbure.

Le cas des échantillons excédentaires en zircon

L'analyse des diagrammes de DRX a montré que la limite basse de la solution solide (composés riches en oxygène) correspondait à la phase oxycarbure dont la raie (551) restait centrée autour de la même position angulaire pour les compositions les plus riches en oxygène. Il est alors primordial d'analyser sa composition chimique avec précision. Cependant, ces échantillons comportent également une seconde phase cristallisée identifiée comme de la zirconite résiduelle. Le pourcentage d'oxygène mesuré par analyse chimique élémentaire intègre non seulement celui contenu dans la phase oxycarbure mais également celui contenu dans la zirconite. Par conséquent, par affinements de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X, un dosage quantitatif a permis de déterminer le pourcentage massique de ZrO_2 contenu dans chaque lot de poudre. En couplant ces résultats avec ceux obtenus par analyses chimiques élémentaires, il est alors possible de recalculer la stoechiométrie de la phase oxycarbure.

La solubilité maximale de l'oxygène à 1650°C est obtenue pour un rapport $O/Zr = 0,17$. La quantité d'oxygène incorporée au sein du réseau de l'oxycarbure évolue avec l'élévation de température. En effet, le rapport O/Zr s'élève à 1750°C à 0,20 tandis qu'à 1850°C, il atteint une valeur égale à 0,22. Autrement dit, en tenant compte des erreurs de mesure, il est établi qu'une composition moyenne se dégage pour chaque température pour la composition chimique limite de l'oxycarbure, $ZrC_{0,83}O_{0,17} \pm 0,02$ (Tableau 13) à 1650°C, $ZrC_{0,80}O_{0,19} \pm 0,02$ (Tableau 14) à 1750°C et $ZrC_{0,78}O_{0,22} \pm 0,02$ (Tableau 15) à 1850°C.

I.3.1.4 Evolution structurale

Les compositions des différentes phases oxycarbure de zirconium ayant été corrigées en couplant la méthode d'analyse chimique élémentaire aux affinements de Rietveld réalisés avec le logiciel Fullprof, il est désormais possible de suivre l'évolution du paramètre de maille de cette phase en fonction du rapport C/Zr . Dans ces conditions, une courbe de tendance peut être tracée ce qui permet de relier le paramètre de maille à la composition chimique de la phase oxycarbure (Figure 47).

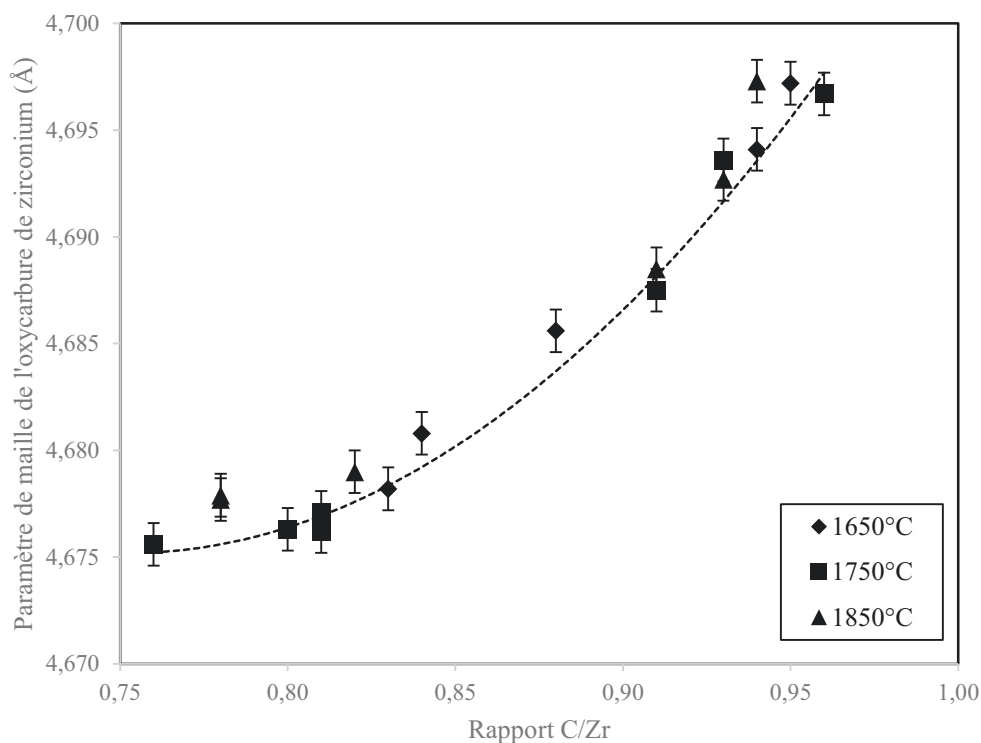


Figure 47 : Evolution du paramètre de maille de l'oxycarbure de zirconium en fonction des rapports C/Zr recalculés (en pointillés, la courbe de tendance pouvant être tracée).

Le paramètre de maille augmente avec la teneur en carbone contenue dans le réseau de l'oxycarbure justifiant notamment le déplacement observé en diffraction des rayons X de la raie (511) vers les grands angles pour des fortes teneurs en oxygène. L'incertitude absolue des valeurs de paramètres de maille affinés se révèle faible ($\pm 0,001 \text{ \AA}$) en comparaison de celle engendrée par la méthode d'analyse chimique élémentaire (environ 1% atomique sur l'oxygène). Par ailleurs, la température de synthèse n'influe pas sur les valeurs de paramètres de maille et celles-ci apparaissent en bonne adéquation entre elles. De plus, les valeurs de paramètres de maille des phases oxycarbures les plus riches en carbone ($\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,04}$ à 1650°C , $\text{ZrC}_{0,96}\text{O}_{0,04}$ à 1750°C , $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,03}$ à 1850°C) convergent vers $4,697 \text{ \AA}$, valeur proche de celle proposée dans la littérature [3,12,13].

I.3.1.5 Discussion

Les objectifs de cette étude étaient de réaliser un abaque permettant de relier la composition de l'oxycarbure de zirconium à sa composition et de déterminer les limites du domaine de stabilité de la phase ZrC_xO_y en fonction de la température.

Comme en attestent les résultats de DRX couplés à la méthode d'analyse chimique élémentaire, les poudres synthétisées durant cette étude possèdent une stœchiométrie très proche des compositions théoriques visées (Tableaux 13-15). En effet, la plupart des échantillons sont monophasés et présentent une composition homogène. Les faibles erreurs commises sur les analyses chimiques élémentaires (1 % atomique sur l'oxygène) et sur la détermination du paramètre de maille ($\pm 0,001 \text{ \AA}$) ont permis de tracer un abaque de référence corrélant la composition de la phase oxycarbure à son paramètre de maille (Figure 47).

Proches des bornes du domaine de stabilité de la solution solide ZrC_xO_y , les échantillons synthétisés sont biphasés. En effet, la phase oxycarbure la plus riche en carbone se retrouve en équilibre avec le carbone libre sous forme amorphe, lorsque la limite haute du domaine est atteinte. Par ailleurs, la phase oxycarbure la plus riche en oxygène se retrouve en équilibre avec la zircone résiduelle lorsque la limite basse du domaine de stabilité est dépassée. Ces échantillons ont fait l'objet d'une attention particulière en analyse chimique élémentaire et en DRX, les bornes du domaine d'existence de la solution solide étant fixées par la composition des phases oxycarbures à l'équilibre.

Les échantillons excédentaires en carbone ont subi une combustion partielle en analyse chimique élémentaire permettant de déconvoluer les contributions du carbone libre et lié et ainsi de déterminer la stœchiométrie de la phase oxycarbure. Pour les échantillons présentant de la zircone résiduelle, la détermination du pourcentage de la phase oxyde par affinement de Rietveld a permis de corriger le pourcentage d'oxygène mesuré par analyse chimique et ainsi de recalculer la stœchiométrie de la phase oxycarbure correspondant à la limite basse du domaine de stabilité de la solution solide.

Les résultats obtenus montrent que la limite haute du domaine de stabilité ($\text{ZrC}_{0.95}\text{O}_{0.04 \pm 0.02}$) n'est pas influencée par la variation de température de traitement thermique. Ces résultats semblent en bonne adéquation avec les phases oxycarbures les plus riches en carbone décrites dans la littérature [68]. Par conséquent, l'obtention de carbures de zirconium stœchiométriques est impossible par la voie de réduction carbothermique, ces échantillons présentant inévitablement des traces résiduelles en oxygène.

En revanche, les résultats obtenus montrent une évolution en température de la limite basse du domaine de solution solide. La variation de composition avec la température de la phase oxycarbure la plus riche en oxygène (en équilibre avec l'oxyde résiduel) peut être considérée comme significative car elle est supérieure aux erreurs de mesures commises sur le

dosage de l'oxygène. A 1650°C, la limite basse du domaine de stabilité est ainsi calculée proche de la composition $\text{ZrC}_{0,83}\text{O}_{0,17} \pm 0,02$. A 1750°C, elle se situe proche de la composition $\text{ZrC}_{0,80}\text{O}_{0,20} \pm 0,02$ puis à 1850°C, celle-ci est repoussée vers une stœchiométrie plus riche en oxygène ($\text{ZrC}_{0,78}\text{O}_{0,22} \pm 0,02$). Ces résultats semblent en bonne adéquation avec les données de la littérature [67–69] compilées dans le Tableau 16. En effet, l'élévation de la température de traitement thermique semble être un paramètre permettant d'augmenter la limite de solubilité de l'oxygène au sein de l'oxycarbure de zirconium.

Références	Composition limite de solubilité de l'oxygène	Température de travail (°C)
Ouensenga	$\text{ZrC}_{0,83}\text{O}_{0,14}$	1555
Cette étude	$\text{ZrC}_{0,83}\text{O}_{0,17}$	1650
Cette étude	$\text{ZrC}_{0,80}\text{O}_{0,20}$	1750
Gendre et <i>al.</i>	$\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}$	1750
Cette étude	$\text{ZrC}_{0,78}\text{O}_{0,22}$	1850
Barnier et <i>al.</i>	$\text{ZrC}_{0,64}\text{O}_{0,26}$	2000

Tableau 16 : Compilation des différentes limites basses du domaine de stabilité de la solution solide ZrC_xO_y en fonction des températures de traitement thermique appliquées.

I.3.2 Le système Hf-C-O

I.3.2.1 Caractérisations structurales

Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur les poudres d'oxycarbure d'hafnium HfC_xO_y synthétisées à 1650°C sont présentés en Figure 48a. Les résultats de l'étude cinétique préliminaire (*cf.* Chapitre 2 partie II.4.2) montrent qu'un avancement de réaction égal à 1 est obtenu à 1650°C pour un temps de maintien en température de 2 heures. Toutefois, cette durée de palier a volontairement été prolongée afin de s'assurer que la réaction de carboréduction soit bien arrivée à son terme. Les raies de diffraction caractéristiques de l'oxycarbure d'hafnium sont indexées à partir de la fiche JCPDS 00-039-1017 du carbure d'hafnium stœchiométrique. Elles sont repérées sur les diagrammes de DRX par la présence de ronds noirs. Par ailleurs, les positions des raies de diffraction de la poudre d'alumine servant d'étalon interne sont repérées par des carrés noirs (fiche JCPDS 00-010-0173).

Les échantillons correspondant aux compositions chimiques $\text{C/Hf} \geq 0,90$ présentent des diagrammes de diffraction monophasés où la seule phase oxycarbure est mise en





I.3.2.2 Caractérisations morphologiques

L'analyse par microscopie électronique en transmission des poudres d'oxycarbure d'hafnium (Figure 50) synthétisées par réduction carbothermique à 1650°C a permis de mettre en évidence la présence de carbone sous forme libre (zone cerclée Figure 50 a et b) au sein de deux échantillons (HfC et HfC_{0,98}O_{0,02}). Ce phénomène est analogue à celui observé durant l'observation des poudres d'oxycarbure de zirconium présentée précédemment. En effet, une partie du noir de fumée introduit initialement dans le mélange réactionnel subsiste en fin de réaction malgré l'application de temps de palier allongés. Ce phénomène est également observé au sein de l'échantillon supposé stœchiométrique, synthétisé à 1750°C (zone cerclée Figure 51a). Par conséquent, l'obtention d'un carbure d'hafnium stœchiométrique exempt de toute trace d'oxygène s'avère impossible et la stœchiométrie de la phase la plus riche doit être déterminée par analyse chimique élémentaire. Cette composition constituera alors la limite haute de la solution solide de l'oxycarbure d'hafnium (ou encore la limite de solubilité maximale du carbone au sein du réseau cubique à faces centrées). Quelle que soit la température de traitement appliquée au mélange, la morphologie des cristallites d'oxycarbure d'hafnium est homogène et la répartition granulométrique est comprise entre 400 et 800 nm.

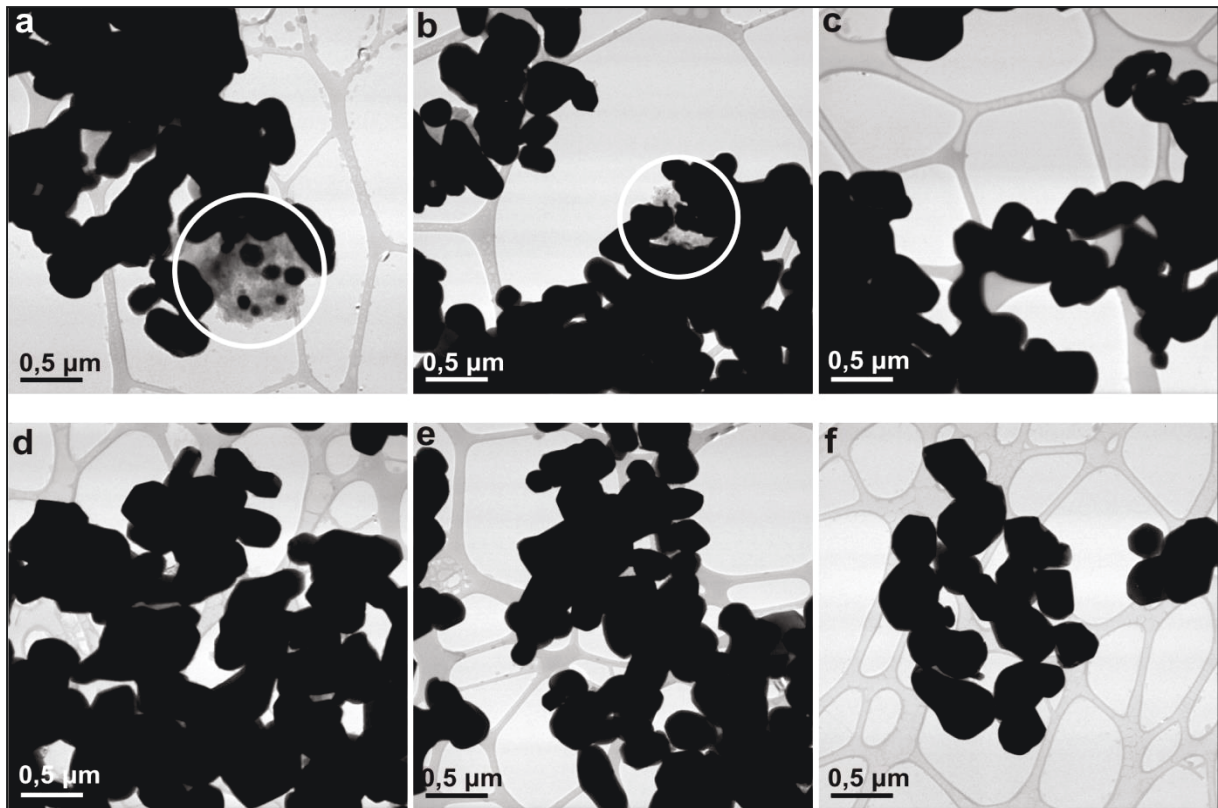


Figure 50 : Micrographies MET des poudres d'oxycarbure d'hafnium synthétisées à 1650°C :
a - HfC, b - HfC_{0,98}O_{0,02}, c - HfC_{0,90}O_{0,10}, d - HfC_{0,85}O_{0,15}, e - HfC_{0,80}O_{0,20}, f - HfC_{0,70}O_{0,30}.

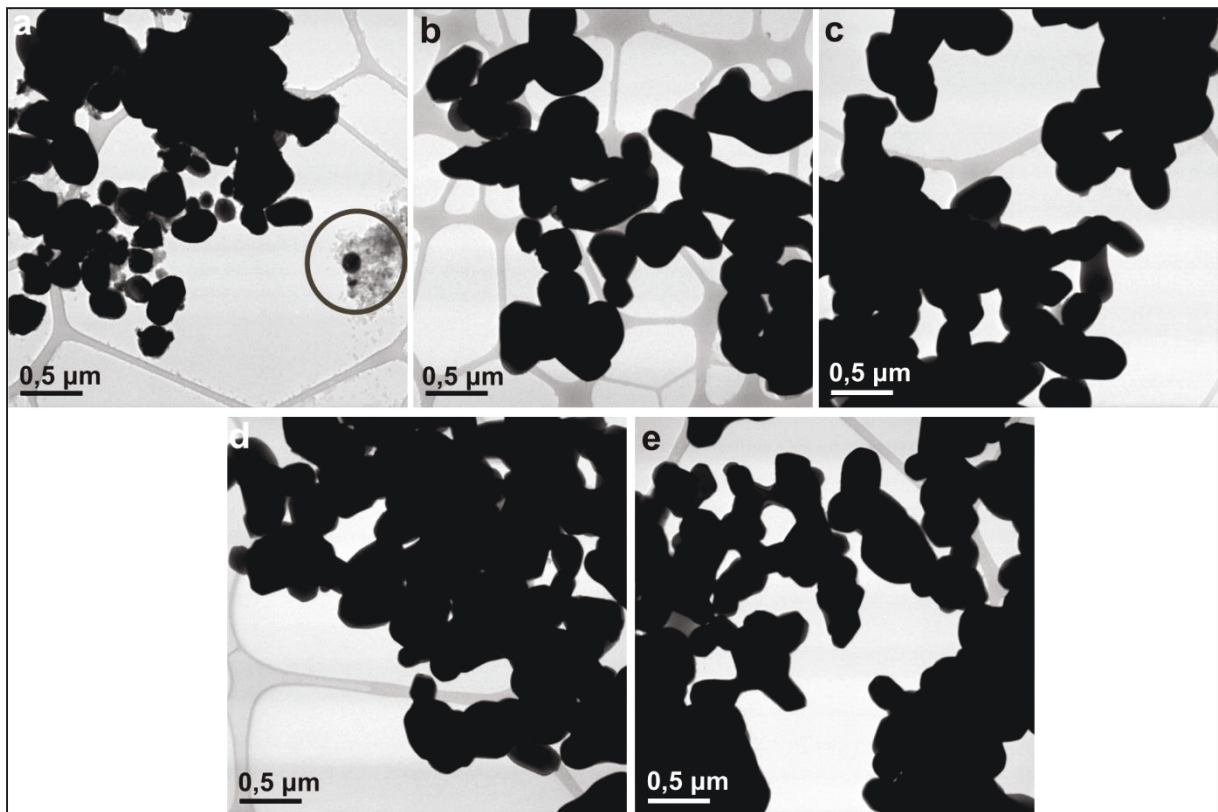


Figure 51 : Micrographies MET des poudres d'oxycarbure d'hafnium synthétisées à 1750°C :
a - HfC, b - HfC_{0,95}O_{0,05}, c - HfC_{0,90}O_{0,10}, d - HfC_{0,85}O_{0,15}, e - HfC_{0,80}O_{0,20}.

I.3.2.3 Caractérisations chimiques

La méthode d'analyse chimique élémentaire par combustion a permis de déterminer la stœchiométrie des poudres d'oxycarbure d'hafnium synthétisées. Les Tableaux 17 et 18 présentent respectivement à 1650°C, 1750°C les pourcentages massiques obtenus par cette méthode de caractérisation ainsi que chaque stœchiométrie d'oxycarbure recalculée.

La stœchiométrie des échantillons d'oxycarbure monophasé exempts de phase secondaire cristallisée (hafnie) ou amorphe (noir de fumée), est calculée à partir des pourcentages massiques d'oxygène et de carbone obtenus par analyse chimique élémentaire.

L'analyse par microscopie électronique a mis en évidence la présence de carbone sous forme libre au sein de 3 échantillons dont les compositions théoriques sont HfC et HfC_{0,98}O_{0,02} à 1650°C et HfC à 1750°C. Par conséquent, la détermination par analyse chimique élémentaire de la quantité de carbone libre a permis d'accéder aux stœchiométries de ces différentes phases d'oxycarbure d'hafnium.

Stœchiométries théoriques	O (% mass)	C (% mass)	C_{libre} (%mass)	Stœchiométries calculées
HfC _{1,00}	0,14	6,19	0,40	HfC _{0,98±0,005} O _{0,02±0,03}
HfC _{0,98} O _{0,02}	0,23	6,13	0,38	HfC _{0,97±0,005} O _{0,03±0,03}
HfC _{0,90} O _{0,10}	0,62	5,89	-	HfC _{0,93±0,004} O _{0,07±0,03}
HfC _{0,85} O _{0,15}	1,23	5,69	-	HfC _{0,90±0,003} O _{0,10±0,03} + (1,77 %) HfO ₂
HfC _{0,80} O _{0,20}	1,81	5,50	-	HfC _{0,90±0,003} O _{0,10±0,03} + (5,11 %) HfO ₂
HfC _{0,70} O _{0,30}	2,30	5,28	-	HfC _{0,90±0,002} O _{0,10±0,03} + (11,93 %) HfO ₂

Tableau 17 : Tableau récapitulant les résultats obtenus par analyse chimique élémentaire sur les poudres d'oxycarbure d'hafnium synthétisées à 1650°C.

L'analyse des diagrammes de diffraction de rayons X a mis précédemment en évidence que la raie (511) de l'oxycarbure d'hafnium était centrée autour de la même position angulaire lorsque l'échantillon présentait des traces d'hafnie résiduelle. De façon analogue au système Zr-C-O, le pourcentage d'oxygène mesuré par analyse chimique élémentaire intègre non seulement celui lié à la phase oxycarbure mais également celui propre au dioxyde (l'hafnie). Par conséquent, par affinements de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X, un dosage quantitatif a permis de déterminer le pourcentage massique de HfO₂

contenue dans chaque lot de poudre. En couplant ces résultats avec ceux obtenus par analyses chimiques élémentaires, il est possible de calculer la stœchiométrie de la phase oxycarbure.

Stœchiométries théoriques	O (% mass)	C (% mass)	C_{libre} (%mass)	Stœchiométries calculées
HfC _{1,00}	0,11	6,14	0,24	HfC _{0,97±0,005} O _{0,03±0,03}
HfC _{0,95} O _{0,05}	0,33	6,04	-	HfC _{0,96±0,005} O _{0,04±0,03}
HfC _{0,90} O _{0,10}	0,69	5,79	-	HfC _{0,92±0,004} O _{0,08±0,03}
HfC _{0,85} O _{0,15}	0,97	5,56	-	HfC _{0,89±0,003} O _{0,11±0,03} + (0,73 %) HfO ₂
HfC _{0,80} O _{0,20}	1,47	5,37	-	HfC _{0,88±0,003} O _{0,12±0,03} + (4,03 %) HfO ₂

Tableau 18 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus par analyse chimique élémentaire sur les poudres d'oxycarbure d'hafnium synthétisées à 1750°C.

De manière analogue au système Zr-C-O, les résultats d'analyse chimique élémentaire couplés à ceux de diffraction des rayons X ont permis de déterminer le domaine de stabilité de la phase oxycarbure d'hafnium. En effet, aux deux températures étudiées et pour les compositions théoriques les plus riches en carbone (HfC, HfC_{0,98}O_{0,02}), le produit final est un oxycarbure d'hafnium (HfC_{0,97}O_{0,03}) présentant de l'oxygène résiduel au sein du réseau cristallin.

Par ailleurs, à 1650°C, la phase oxycarbure d'hafnium en équilibre avec l'hafnie résiduelle présente une composition constante (HfC_{0,90}O_{0,10}). A première vue, à 1750°C, cette limite basse du domaine de stabilité semble se déplacer vers des compositions d'oxycarbure plus riches en oxygène (HfC_{0,89}O_{0,11} ou HfC_{0,88}O_{0,12}). Toutefois, ces résultats sont à prendre avec prudence car le décalage observé de la limite basse du domaine de stabilité est recouvert par l'erreur de mesure effectuée par la méthode d'analyse chimique élémentaire.

I.3.2.4 Evolution structurale

La Figure 52 présente l'évolution du paramètre de maille de la phase oxycarbure d'hafnium en fonction des rapports C/Hf recalculés à partir des résultats des analyses chimiques élémentaires. L'allure de cette courbe met en évidence une augmentation du paramètre de maille de la phase oxycarbure avec la quantité de carbone contenue dans la phase oxycarbure. Toutefois, il est à noter que la valeur absolue de cette augmentation est bien moins importante que celle observée durant l'étude du système Zr-C-O. En effet, l'écart entre les deux paramètres de maille des deux compositions extrêmes (HfC_{0,89}O_{0,11} et

HfC_{0,97}O_{0,03}) ne représente seulement que 8 millièmes d'Angström. Il est à noter que l'écart observé sur le système Zr-C-O, à 1650°C, entre les deux valeurs de paramètre de maille des compositions extrêmes était environ trois fois supérieur (0,019 Angström). La très faible évolution du paramètre de maille ne permet pas de statuer sur son caractère linéaire ou non linéaire.

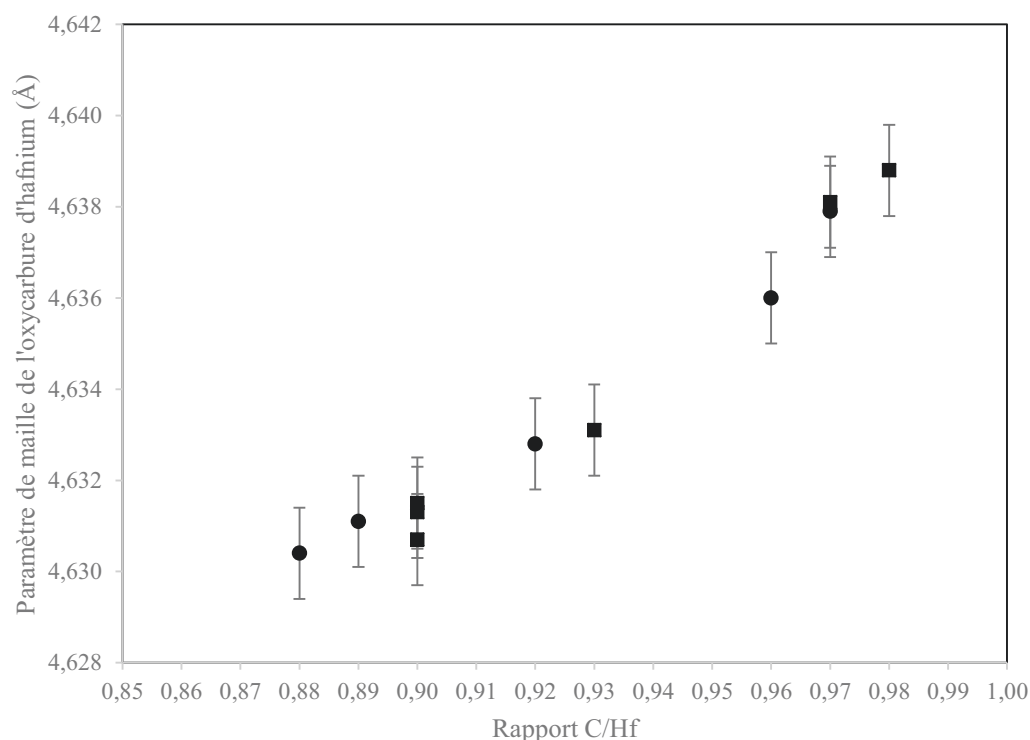


Figure 52 : Evolution du paramètre de maille de l'oxycarbure d'hafnium en fonction des rapports C/Hf recalculés.

I.3.2.5 Discussion

Les deux principaux objectifs de cette étude résidaient dans la détermination de l'étendue du domaine de stabilité de la solution solide HfC_xO_y en fonction de la température (à 1650°C et 1750°C) sur la base de l'établissement d'un abaque reliant la composition de la phase oxycarbure à l'évolution de son paramètre de maille.

En couplant la méthode d'analyse chimique élémentaire avec les résultats de DRX, les compositions des différentes phases oxycarbures ont ainsi pu être déterminées (Tableaux 17 et 18). De manière analogue au système Zr-C-O, proche des bornes du domaine de stabilité de la solution solide HfC_xO_y, les échantillons se révèlent biphasés.

Aux abords de la limite haute, les échantillons synthétisés de stœchiométries théoriques riches en carbone (HfC , $\text{HfC}_{0,98}\text{O}_{0,02}$) sont composés d'une phase oxycarbure et de carbone sous forme amorphe (Figures 50 et 51). En retirant la contribution de ce dernier sur les résultats des analyses chimiques, la limite haute du domaine de solution a pu être déterminée ($\text{HfC}_{0,98}\text{O}_{0,02}$). L'élévation en température ne semble pas modifier la composition limite observée (Tableaux 17 et 18).

Par ailleurs, le dosage de phases par la méthode de Rietveld a permis de calculer la contribution de l'hafnie résiduelle observée en DRX (Figures 48 et 49) sur les résultats des analyses chimiques. Ainsi, la limite basse du domaine de stabilité de HfC_xO_y a pu être calculée à 1650°C ($\text{HfC}_{0,90}\text{O}_{0,10 \pm 0,03}$) et 1750°C ($\text{HfC}_{0,89}\text{O}_{0,11 \pm 0,03}$). Au sein de ce système, les pourcentages massiques de carbone et d'oxygène sont bien inférieurs à ceux observés sur le système Zr-C-O. Par conséquent, les erreurs commises sur les résultats d'analyse chimique élémentaire, et donc sur les compositions calculées, sont plus élevées. La variation observée de compositions entre les limites basses respectives de la solution solide à 1650°C et 1750°C est recouverte par les erreurs de mesure. Par conséquent, la limite basse du domaine de stabilité de HfC_xO_y est considérée comme inchangée ($\text{HfC}_{0,90}\text{O}_{0,10}$) aux deux températures étudiées. Cette valeur semble en excellente adéquation avec les résultats établis à 1700°C par Achour et *al.* [71].

De plus, l'abaque représentant l'évolution du paramètre de maille de HfC_xO_y en fonction de sa composition (Figure 52) semble en bonne adéquation avec celle établie dans la littérature par Cotter et Kohn [14]. Si ces auteurs n'utilisent pas de standard, la précision de la mesure du paramètre de maille de la phase oxycarbure est améliorée par la prise en compte des raies de diffraction situées aux très grands angles ($119^\circ < 2\theta < 170^\circ$). Toutefois, il est à noter que ces résultats divergent fortement de ceux obtenus par Constant et *al.* [74]. En effet, ces auteurs minimisent la valeur du paramètre du carbure d'hafnium stœchiométrique (4,623 Å). Ce résultat peut être expliqué notamment par l'absence de standard durant l'analyse de DRX mais également le choix d'une plage angulaire en 2θ située vers les faibles angles.

II Le système Ti-C-O

II.1 Le système pulvérulent

II.1.1 La réduction carbothermique

La réduction carbothermique de l'anatase par le noir de fumée est ici étudiée à 1500 et 1600°C. Nous rappelons que l'étude de la cinétique et des mécanismes réactionnels mis en jeu au cours de cette réaction a fait l'objet d'une synthèse détaillée dans la partie II.1.1 du Chapitre 1.

Pour mémoire, nous rappellerons que les mécanismes réactionnels mis en jeu sont quelque peu différents de ceux mis en évidence lors de l'étude de la réduction carbothermique de la zircone et de l'hafnie. Contrairement à la zircone et à l'hafnie qui possèdent des cations (Zr^{4+} et Hf^{4+}) présentant une seule valence possible (+IV), le titane est hétérovalent et autorise ainsi la formation d'une grande variété de polyèdres conduisant à la formation de multiples sous-oxydes (phases de Magnéli) accompagnant la sous-stœchiométrie en oxygène (*cf.* chapitre 1). En conséquence, le mécanisme de déstabilisation par migration de bordure cristalline mis en évidence pour la zircone et l'hafnie, n'est pas effectif pour l'anatase, ce dernier se déstabilisant par une réduction progressive via les phases de Magnelli, $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$. Pour le reste, les mécanismes sont très similaires à ceux mis en évidence dans les systèmes Zr-C-O et Hf-C-O :

- les réactions sont de type solide-gaz, le transport des espèces entre les sites de déstabilisation des réactants et le site de nucléation des oxycarbure s'effectuant grâce à un flux de gaz porteur
- la nucléation des oxycarbures s'effectue au sein des agrégats de noir de fumée.

II.1.2 Etude du domaine de stabilité de la solution solide d'oxycarbure de titane

II.1.2.1 Caractérisations structurales

Le traitement thermique retenu initialement pour les synthèses (4h à 1500 ou 1600°C) n'a permis d'obtenir la phase oxycarbure pure que lorsque la composition chimique de l'échantillon était riche en carbone. A partir de la composition $\text{TiC}_{0,50}\text{O}_{0,50}$, des recuits supplémentaires ont été réalisés à la même température que la synthèse (1500 ou 1600°C)

pour atteindre la composition chimique visée pour chaque oxycarbure TiC_xO_y . Ces derniers ont été effectués après homogénéisation au mélangeur planétaire. Après chaque recuit, l'échantillon était contrôlé par DRX afin de savoir si la réaction était complète ou non avant de subir un éventuel recuit supplémentaire. A titre d'exemple, l'Annexe 6 présente deux diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur le même échantillon (composition théorique : $\text{TiC}_{0,40}\text{O}_{0,60}$). Le premier diagramme est associé à l'échantillon ayant subi un traitement thermique à 1500°C durant 4 heures et le second un recuit supplémentaire de 4 heures à la même température. Le Tableau 12 (*cf.* Chapitre 2) récapitule les différents traitements thermiques additionnels requis pour chaque échantillon et notamment pour ceux dont la composition est riche en oxygène.

La Figure 53 regroupe les différents diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur les poudres d'oxycarbure de titane synthétisées à 1600°C. Les raies de diffraction caractéristiques de l'oxycarbure de titane sont indexées à partir de la fiche JCPDS 00-032-1383 du carbure de titane stœchiométrique. Ces différents diagrammes ne révèlent pas la présence du réactif de départ (anatase) ou encore la formation de sous-oxydes intermédiaires de Magnéli. Quelle que soit la composition retenue, la réaction semble donc avoir été totale.

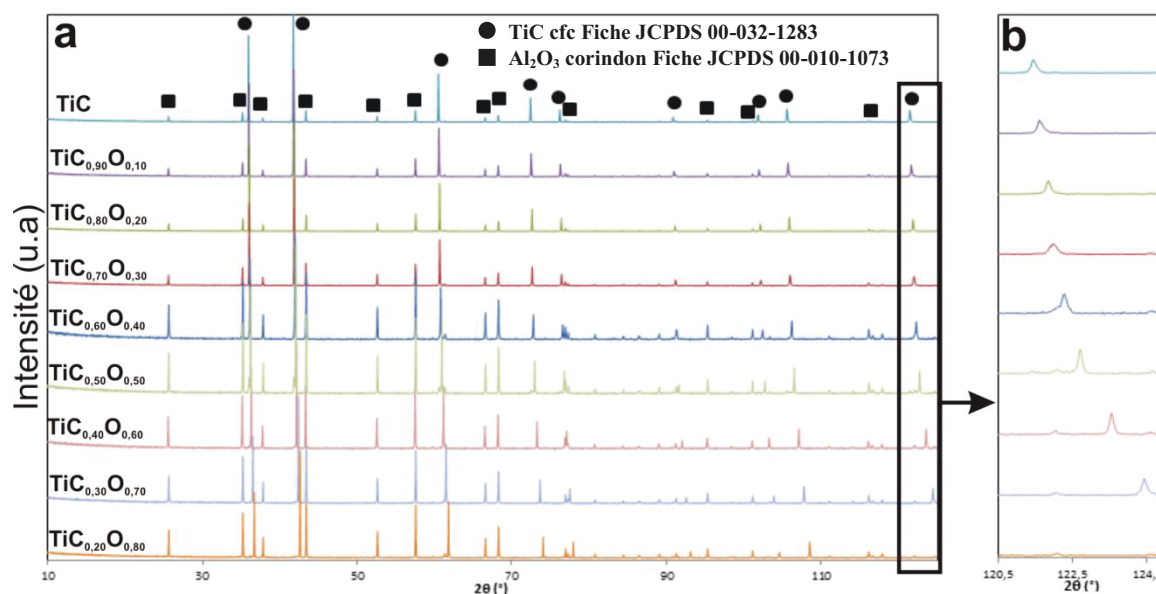


Figure 53 : Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur les poudres d'oxycarbure de titane synthétisées à 1600°C.

La Figure 53a montre qu'à 1600°C, tous les échantillons sont monophasés après les divers recuits et que la solution solide est continue entre TiC et $\text{TiC}_{0,20}\text{O}_{0,80}$. L'échantillon pur de $\text{TiC}_{0,20}\text{O}_{0,80}$ a cependant requis un traitement d'homogénéisation et un recuit

supplémentaire. Pour cette raison, nous avons arrêté les synthèses du côté de la solution solide riche en oxygène. Ces résultats suggèrent néanmoins que l'obtention de $\text{TiC}_{0,10}\text{O}_{0,90}$ et de TiO n'est qu'une question de temps, une atmosphère plus oxydante pouvant permettre d'atteindre ces phases plus aisément.

Par ailleurs, pour chacun des composés TiC_xO_y , l'agrandissement du diagramme de diffraction au voisinage de la raie (422) (Figure 53b) montre un décalage prononcé de cette raie vers les grands angles lorsque la teneur en oxygène augmente dans l'oxycarbure. Le décalage entre les compositions théoriques les plus riches en carbone et celles riches en oxygène atteint ici plusieurs degrés. De manière analogue aux résultats présentés précédemment sur les systèmes Zr-C-O et Hf-C-O , ce décalage peut être associé à une modification de la stœchiométrie de l'oxycarbure considéré.

La Figure 54 regroupe les différents diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur les poudres d'oxycarbure de titane synthétisées à 1500°C. Tous ces diagrammes obtenus sur ces différents lots de poudre présentent des caractéristiques identiques en tous points à ceux obtenus à 1600°C, notamment l'absence de toutes phases oxydes résiduelles. Ce résultat démontre ici encore que le domaine de stabilité de la solution solide de l'oxycarbure de titane est beaucoup plus étendu que ceux des oxycarbures de zirconium et d'hafnium.

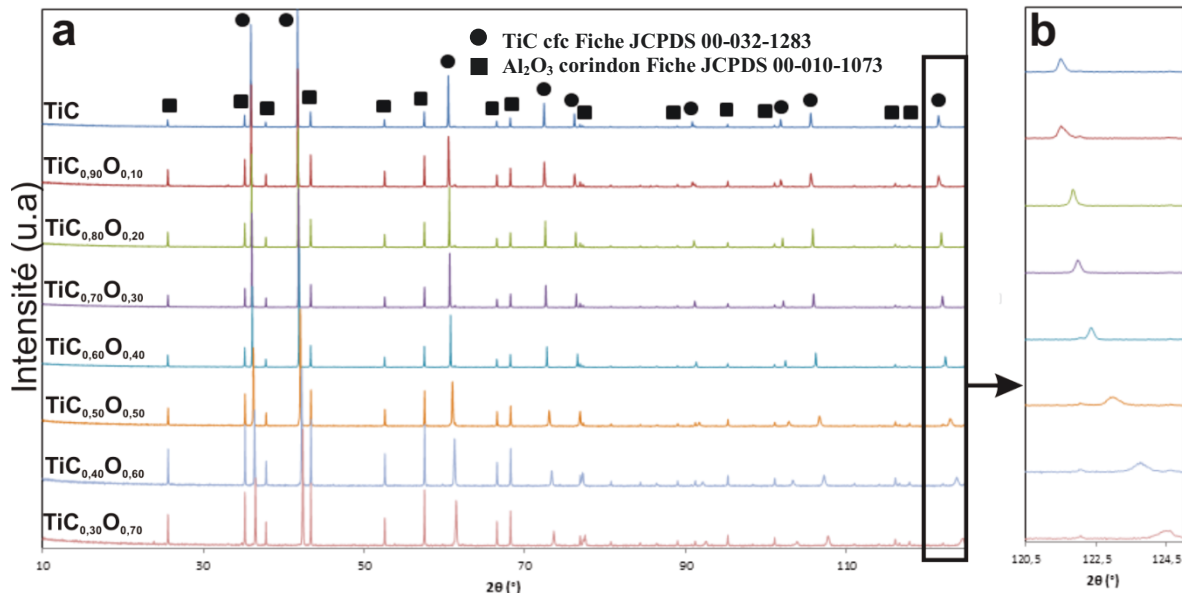


Figure 54 : Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur les poudres d'oxycarbure de titane synthétisées à 1500°C.

Enfin, si l'on observe l'évolution du profil de la raie de diffraction (422) (Figure 53b et 54b) pour chacune des températures de synthèse, il est à noter que la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction dans les échantillons riches en oxygène ($\text{TiC}_{0,20}\text{O}_{0,80}$, $\text{TiC}_{0,30}\text{O}_{0,70}$, $\text{TiC}_{0,40}\text{O}_{0,60}$, $\text{TiC}_{0,50}\text{O}_{0,50}$) est de l'ordre de $0,30^\circ$ tandis qu'elle chute brutalement dans les échantillons plus riches en carbone dès la composition $\text{TiC}_{0,60}\text{O}_{0,40}$ pour atteindre $0,10^\circ$. Cette observation signifie que pour des stoechiométries riches en oxygène, la dispersion en composition est plus large que pour des phases oxycarbures riches en carbone.

II.1.2.2 Caractérisations morphologiques

La Figure 55 présente les résultats des observations MET des poudres d'oxycarbure de titane synthétisées à 1600°C . Toutes ces observations ont été conduites au même grandissement afin d'observer une éventuelle évolution morphologique des cristallites constitutives des échantillons. La présence de carbone sous forme libre n'a été détectée qu'au sein de l'échantillon dont la composition théorique est TiC (zone cerclée en blanc Figure 55a). Ce résultat est en bonne adéquation avec les observations effectuées sur les deux autres systèmes (Zr-C-O et Hf-C-O) indiquant que le produit final n'est pas un carbure stoechiométrique mais plutôt un oxycarbure de titane contenant des traces résiduelles d'oxygène dans la structure cristalline. Cependant, contrairement aux deux autres systèmes, la répartition granulométrique du produit semble hétérogène bien que le diamètre des cristallites élémentaires n'excède pas le micromètre. L'oxycarbure de titane de composition nominale $\text{TiC}_{0,90}\text{O}_{0,10}$ (Figure 55b) possède une microstructure très similaire à celle précédemment observée (Figure 55a). En revanche, les différentes vues générales obtenues sur les compositions plus riches en oxygène (de $\text{TiC}_{0,80}\text{O}_{0,20}$ à $\text{TiC}_{0,20}\text{O}_{0,80}$) (Figure 55 c-i) démontrent une évolution évidente de la taille des grains. En effet, pour les compositions $\text{TiC}_{0,80}\text{O}_{0,20}$, $\text{TiC}_{0,70}\text{O}_{0,30}$, $\text{TiC}_{0,60}\text{O}_{0,40}$, la répartition granulométrique est toujours hétérogène cependant les plus grosses cristallites excèdent désormais deux micromètres.

L'observation par MET des compositions les plus riches en oxygène ($\text{TiC}_{0,50}\text{O}_{0,50}$, $\text{TiC}_{0,40}\text{O}_{0,60}$, $\text{TiC}_{0,30}\text{O}_{0,70}$, $\text{TiC}_{0,20}\text{O}_{0,80}$) se révèle inadéquate au même grandissement au vu de la taille importante des cristallites. En effet, le phénomène de grossissement granulaire est exacerbé en présence d'une phase oxycarbure très riche en oxygène et les particules élémentaires peuvent atteindre une dizaine de micromètres (Figure 55 f-i). La taille importante des cristallites est ici liée aux traitements thermiques successifs qui ont été nécessaires pour obtenir une phase oxycarbure pure. Les cristallites de tailles importantes que

nous avons observées par MET étant exemptes de défauts structuraux (dislocations), l'élargissement des raies de diffraction dans les composés riches en oxygène (Figures 53 et 54) est donc principalement lié à une hétérogénéité compositionnelle.

Il semblerait donc que les recuits prolongés n'aient pas permis d'homogénéiser complètement la phase TiC_xO_y . En conséquence, l'ensemble de ces résultats montre que lorsque le composé TiC_xO_y est riche en oxygène, les vitesses de diffusion du carbone et de l'oxygène sont bien inférieures (coefficients de diffusion plus faibles) à celle mises en jeu lorsque le composé est riche en carbone.

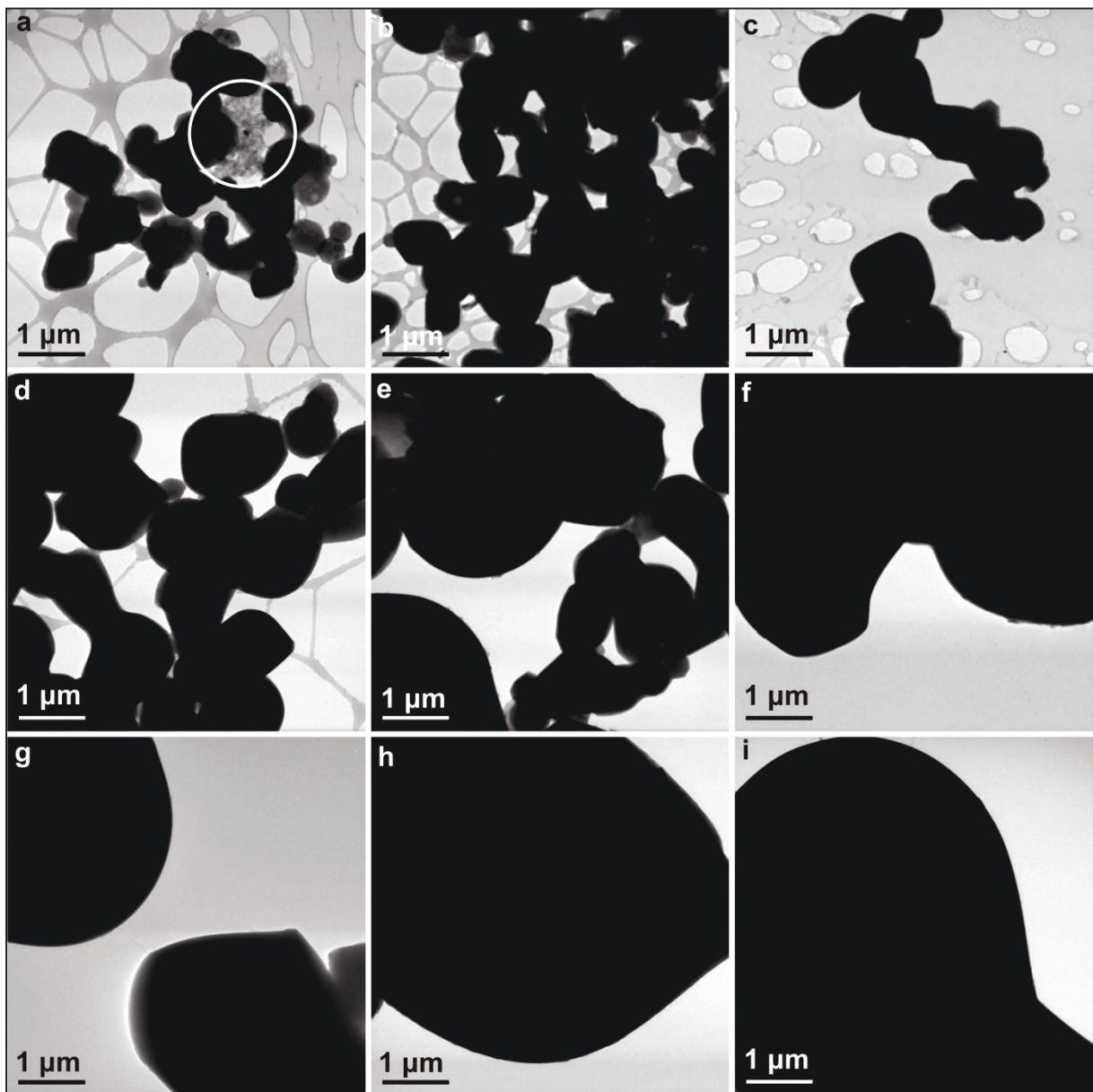


Figure 55 : Micrographies MET des poudres d'oxycarbure de titane synthétisées à 1600°C : a - TiC , b - $\text{TiC}_{0,90}\text{O}_{0,10}$, c - $\text{TiC}_{0,80}\text{O}_{0,20}$, d - $\text{TiC}_{0,70}\text{O}_{0,30}$, e - $\text{TiC}_{0,60}\text{O}_{0,40}$, f - $\text{TiC}_{0,50}\text{O}_{0,50}$, g - $\text{TiC}_{0,40}\text{O}_{0,60}$, h - $\text{TiC}_{0,30}\text{O}_{0,70}$, i - $\text{TiC}_{0,20}\text{O}_{0,80}$.

II.1.2.3 Analyses chimiques

Les stœchiométries des différents oxycarbures de titane synthétisés ont pu être calculées à partir des résultats d'analyse chimique élémentaire (Tableaux 19 et 20). La présence de carbone résiduel n'a été observé par MET qu'au sein des échantillons dont la composition théorique était associée au carbure de titane stœchiométrique. Par conséquent, la composition calculée de cette phase est corrigée à partir des résultats de combustion partielle de l'échantillon permettant de déterminer la contribution du noir de fumée par rapport à la quantité totale de carbone.

Stœchiométries théoriques	O (% mass)	C (% mass)	C_{libre} (%mass)	Stœchiométries calculées
TiC _{1,00}	0,52	19,35	1,94	TiC _{0,97±0,01} O _{0,02±0,02}
TiC _{0,90} O _{0,10}	2,91	18,15	-	TiC _{0,91±0,009} O _{0,09±0,02}
TiC _{0,80} O _{0,20}	5,41	16,05	-	TiC _{0,81±0,008} O _{0,19±0,02}
TiC _{0,70} O _{0,30}	7,28	14,51	-	TiC _{0,73±0,006} O _{0,27±0,02}
TiC _{0,60} O _{0,40}	9,67	11,68	-	TiC _{0,59±0,005} O _{0,37±0,02}
TiC _{0,50} O _{0,50}	11,68	11,04	-	TiC _{0,56±0,005} O _{0,44±0,02}
TiC _{0,40} O _{0,60}	15,43	8,18	-	TiC _{0,42±0,003} O _{0,58±0,02}
TiC _{0,30} O _{0,70}	18,09	6,28	-	TiC _{0,32±0,003} O _{0,68±0,02}
TiC _{0,20} O _{0,80}	19,97	4,11	-	TiC _{0,21±0,003} O _{0,79±0,02}

Tableau 19 : Tableau récapitulant les résultats obtenus par analyse chimique élémentaire sur les poudres d'oxycarbure de titane synthétisées à 1600°C.

Stœchiométries théoriques	O (% mass)	C (% mass)	C_{libre}(%mass)	Stœchiométries calculées
TiC _{1,00}	0,99	19,56	1,73	TiC _{0,98±0,01} O _{0,04±0,02}
TiC _{0,90} O _{0,10}	2,27	18,06	-	TiC _{0,91±0,009} O _{0,08±0,02}
TiC _{0,80} O _{0,20}	5,25	15,92	-	TiC _{0,80±0,008} O _{0,20±0,02}
TiC _{0,70} O _{0,30}	7,56	14,28	-	TiC _{0,72±0,006} O _{0,28±0,02}
TiC _{0,60} O _{0,40}	9,78	12,03	-	TiC _{0,61±0,005} O _{0,38±0,02}
TiC _{0,50} O _{0,50}	12,41	10,27	-	TiC _{0,52±0,005} O _{0,48±0,02}
TiC _{0,40} O _{0,60}	15,91	8,04	-	TiC _{0,42±0,003} O _{0,61±0,02}
TiC _{0,30} O _{0,70}	18,11	6,02	-	TiC _{0,31±0,003} O _{0,69±0,02}

Tableau 20 : Tableau récapitulant les résultats obtenus par analyse chimique élémentaire sur les poudres d'oxycarbure de titane synthétisées à 1500°C.

Après recuit, l'absence de toute phase oxyde résiduelle simplifie la détermination de la composition réelle des échantillons. En effet, le pourcentage massique d'oxygène contenu



dans l'échantillon et mesuré par analyse chimique élémentaire ne provient que de la phase oxycarbure de titane. La stoechiométrie des oxycarbures synthétisées semblent en bonne adéquation avec les différentes stœchiométries visées. Il est toutefois à noter qu'à 1600°C, la composition $\text{TiC}_{0,56}\text{O}_{0,44}$ est éloignée de la composition visée. Ce phénomène peut être dû soit, à une erreur de préparation, soit au fait que les conditions de synthèse ne sont pas optimales et que la composition finale de l'oxycarbure n'est pas encore atteinte. Un traitement de recuit supplémentaire permettrait de statuer sur la nature de cet écart.

II.1.2.4 Evolution structurale

La Figure 56 présente l'évolution du paramètre de maille de l'oxycarbure de titane en fonction du rapport C/Ti recalculé à partir des résultats d'analyses chimiques élémentaires. Il est à noter que le paramètre de maille augmente avec la teneur en carbone de l'échantillon, ceci étant lié au fait que le rayon atomique du carbone est supérieur à celui de l'oxygène. Si les valeurs absolues des différents paramètres de maille varient notamment pour les compositions les plus riches en oxygène, l'allure générale de la courbe semble en bonne adéquation avec celle obtenue par Neumann et *al.* [10] et Jiang et *al.* [168]. En revanche, les valeurs mesurées divergent fortement de celle déterminées par Nishimura et *al.* [66].

Cette courbe peut être décomposée en deux parties séparées par une valeur de rapport C/Ti égal à 0,50. Si l'on suppose que les sites octaédriques de la maille cubique à faces centrées sont saturés par des atomes d'oxygène et de carbone, il est possible d'associer cette valeur de rapport à la composition de la phase oxycarbure $\text{TiC}_{0,50}\text{O}_{0,50}$. Pour des compositions riches en oxygène ($\text{C/Ti} < 0,50$), l'évolution du paramètre de maille peut être assimilée à une fonction linéaire définissant ainsi une loi de Vegard entre TiO et $\text{TiC}_{0,50}\text{O}_{0,50}$. En revanche, pour des compositions d'oxycarbure de titane riche en carbone ($\text{C/Ti} > 0,50$), le paramètre de maille dévie fortement de ce comportement linéaire.

Du côté riche en oxygène, la loi de Vegard correspond à une situation typique de celle rencontrée dans les oxydes pour lesquels l'évolution des rayons atomiques moyens s'établit à partir d'un empilement compact de sphères. Ainsi, pour les oxycarbures riches en oxygène, de $\text{TiC}_{0,20}\text{O}_{0,80}$ à $\text{TiC}_{0,50}\text{O}_{0,50}$, les liaisons présenteraient un caractère iono-covalent prédominant. Le composé $\text{TiC}_{0,60}\text{O}_{0,40}$ montre une rupture dans cette évolution. Bien qu'augmentant encore, l'évolution du paramètre de maille ne suit plus un comportement linéaire lorsque la teneur en carbone est élevée. Le caractère prédominant de la liaison changerait alors, les valeurs des

l'oxyde Ti_3O_5 et le noir de fumée. La phase oxycarbure nucléée alors au sein du carbone turbostratique sous la forme de particule « core-shell » possédant un cœur cristallisé ainsi qu'une gangue périphérique amorphe. David *et al.* [120] montrent que la phase oxycarbure qui se développe alors à partir de ces nuclei est exempte de défauts cristallins et correspond à un carbure primaire qui se caractérise par un habitus automorphe (facetté). Lorsque cet oxycarbure s'enrichit en carbone, il perd sa forme automorphe et acquiert alors un habitus xénomorphe (sans forme propre). Ce carbure nommé « carbure secondaire » tend vers sa composition chimique caractéristique de l'équilibre grâce à la présence d'une forte densité de dislocations dont la mobilité va assister le phénomène de ré-homogénéisation chimique. Dans le but de bien comprendre les mécanismes qui se produisent lors de la carboréduction, on notera qu'il est intéressant de préciser la composition chimique des carbures primaires automorphes et la raison pour laquelle ces carbures se forment.

L'étude précédente [120] n'a cependant permis d'en évaluer la composition que de façon approximative, et ce pour les raisons suivantes :

- Le dosage quantitatif précis des éléments légers demeure une difficulté majeure de ce type d'études. De plus, en synthétisant des lots de poudres à différents avancements de réactions, l'hétérogénéité compositionnelle complexifie la détermination de la stoechiométrie en oxygène et en carbone de la phase oxycarbure.
- Par MET, l'analyse chimique de ces premiers carbures se fait au moyen d'une sonde électronique qui excite simultanément le cœur correspondant à l'oxycarbure primaire mais également la couche externe riche en oxygène conduisant à une surestimation de la composition en oxygène de cet oxycarbure. Par ailleurs le caractère quantitatif de telles analyses chimiques reste très difficile à mettre en œuvre.
- La détermination approximative de la composition à partir de l'établissement des paramètres de maille par DRX est une alternative. Cependant, pour être pertinente, elle suppose une rigueur d'exécution qui n'est pas toujours avérée (utilisation de standards de mesure).

Sur la base des résultats de la présente étude et plus particulièrement de l'établissement de l'abaque mettant en relation le paramètre de maille et la composition de la phase oxycarbure au sein de la solution solide (Figure 56), les résultats des travaux de David et *al.* [120] ont pu être reconsidérés. Ces auteurs ont déterminé la valeur du paramètre de maille de la phase oxycarbure nucléant au sein du noir de fumée en utilisant un standard d'alumine α du NIST (4,292 Å). En reportant cette valeur sur l'abaque (Figure 56), le rapport C/Ti correspondant est égal à 0,49. En supposant que le taux de remplissage des sites octaédriques occupés par les atomes de carbone et d'oxygène est égal à 1, la stœchiométrie de la phase oxycarbure formée durant le phénomène de nucléation serait égale à $\text{TiC}_{0,49}\text{O}_{0,51}$. Cette composition recalculée est en bonne adéquation avec la stœchiométrie proposée par Tristant et *al.* [61] durant leur étude de la réduction carbothermique de dioxyde de titane. En effet, en se basant sur les données structurales obtenues par diffraction des rayons X, ils ont mis en évidence la formation d'une phase oxycarbure de formule Ti_2OC suite à la réaction du carbone avec le sous-oxyde Ti_3O_5 .

En ajustant les proportions des réactifs de départ (dioxyde de titane et noir de fumée) le domaine de stabilité de la solution solide de l'oxycarbure de titane a été investi à deux températures (1500°C et 1600°C). L'obtention d'échantillons, exempts de phases oxydes résiduelles, requiert pour les compositions nominales riche en oxygène un traitement de recuit. En effet, le sous-oxyde Ti_2O_3 est observé en diffraction des rayons X comme le montrent les diffractogrammes obtenus sur l'échantillon de composition nominale $\text{TiC}_{0,40}\text{O}_{0,60}$ présenté en Annexe 6. Ce résultat est similaire à celui observé dans la littérature mentionnant l'intervention du sesquioxyde Ti_2O_3 lorsque le système est déficitaire en carbone. Après un second traitement thermique, le sous-oxyde a complètement disparu. Par ailleurs, les raies caractéristiques de la phase oxycarbure de titane se décalent vers les grands angles après le traitement de recuit traduisant un enrichissement progressif en oxygène vers la composition visée. Ce déplacement induit une différence de paramètre de maille de la phase TiC_xO_y observée avant (4,292 Å) et après recuit (4,279 Å). A partir de l'abaque Figure 56, il est possible de déterminer la composition de la phase oxycarbure avant recuit ($\text{TiC}_{0,50}\text{O}_{0,50}$). Il est à noter que cette composition a aussi été assimilée à l'oxycarbure primaire nucléant dans les régions riches en carbone lors de l'étude menée par David et *al.* [120].

La disparition de toute trace d'oxyde conduit à l'obtention d'échantillons monophasés. Par conséquent à 1500°C et 1600°C, le domaine de stabilité de la phase oxycarbure est

quasiment complet. En effet, il subsiste un domaine biphasé pour les fortes teneurs en carbone où la phase oxycarbure de composition $\text{TiC}_{0.98}\text{O}_{0.02}$ se retrouve en équilibre avec le carbone sous forme libre. La borne supérieure du domaine de stabilité de la solution solide de l'oxycarbure de titane est par conséquent associée à cette composition.

Si l'oxycarbure de titane de composition $\text{TiC}_{0.50}\text{O}_{0.50}$ ne peut être défini comme une phase thermodynamiquement stable au sens strict du terme, il semble toutefois être un composé intermédiaire qui constitue une borne séparant deux situations distinctes.

- Dans le cas de la synthèse de phases oxycarbures riches en carbone (rapport $\text{C/Ti} > 0,50$), l'oxycarbure primaire ($\text{TiC}_{0.50}\text{O}_{0.50}$) nucléée et s'enrichit en carbone en fin de réaction. L'abaque représentant l'évolution du paramètre de maille en fonction de la composition met en évidence un écart important à la loi de Vegard. Cette contraction du paramètre de maille pourrait être expliquée par la prédominance du caractère covalent voir métallique des liaisons Ti-C plus nombreuses que les liaisons Ti-O.
- Dans le cas de la synthèse de phases oxycarbures riches en oxygène (rapport $\text{C/Ti} < 0,50$) et, par analogie, l'oxycarbure primaire ($\text{TiC}_{0.50}\text{O}_{0.50}$) se formerait également et s'enrichirait en oxygène en fin de réaction. L'évolution du paramètre de maille semble linéaire dans le domaine de compositions comprises entre $\text{TiC}_{0.10}\text{O}_{0.90}$ et $\text{TiC}_{0.50}\text{O}_{0.50}$. Le modèle d'empilement de sphères compactes peut être appliquée et la liaison Ti-O présenterait alors un fort caractère iono-covalent.

L'obtention de phases oxycarbures extrêmement riches en oxygène se révèle difficile par réduction carbothermique nécessitant plusieurs recuits d'homogénéisation. Toutefois, il est fort probable que le domaine de stabilité de la solution solide TiC_xO_y s'étende jusqu'au composé TiO .

II.2 Le système massif / assemblage réactionnel

L'étude sur les matériaux pulvérulents a montré que des compositions très riches en oxygène de la solution solide TiC_xO_y ont pu être obtenues et les résultats semblent indiquer que des recuits appropriés sous des atmosphères riches en oxygène auraient pu permettre de synthétiser TiO . Ces résultats, qui laissent clairement entendre que la solution solide est

complète entre TiC et TiO à 1500°C et 1600°C, sont en accord avec les données de la littérature et constituent des données diagrammatiques intéressantes pour la modélisation thermodynamique du système chimique Ti-C-O.

Une donnée intéressante et complémentaire consisterait à préciser le dernier oxyde Ti_nO_{2n-1} en équilibre avec l'oxycarbure TiC_xO_y . Cependant, contrairement aux autres systèmes chimiques (Zr-C-O et Hf-C-O), le fait que la solution solide soit complète, impose qu'aucune phase oxyde résiduelle n'est jamais mise en évidence en fin de réaction. En conséquence, il est impossible de pouvoir statuer sur la stœchiométrie du sous oxyde le plus réduit en équilibre avec la phase oxycarbure de titane. Le dernier oxyde Ti_nO_{2n-1} en équilibre avec l'oxycarbure est également celui qui réagit avec le carbone lors des synthèses carbothermiques. Dans une étude récente, David et *al.* [120] ont montré que le dernier sous-oxyde en équilibre avec la phase oxycarbure était Ti_3O_5 sous balayage d'argon. Toutefois, il semblerait que la phase de Magnéli en équilibre avec l'oxycarbure puisse varier en fonction des conditions de synthèse. En effet, les synthèses effectuées sous vide semblent permettre d'obtenir le sesquioxyde Ti_2O_3 [113]. Par ailleurs, dans un système déficitaire en carbone comme dans le cas de la synthèse de phases oxycarbures riches en oxygène, la phase observée en équilibre avec TiC_xO_y est le sous oxyde-oxyde Ti_2O_3 . Ces réactions carbothermiques sont des réactions solide-gaz et sont influencées par la pression partielle de monoxyde de carbone (P_{CO}). Le comportement des gaz (CO , CO_2 , O_2) vis-à-vis de l'échantillon est peu connu. Il n'est pas exclu que le gaz percole plus ou moins la poudre conférant au système chimique un caractère ouvert à l'échelle de l'échantillon. Dès lors, toute modification des paramètres de synthèse est susceptible d'influer de façon importante sur les réactions.

En étudiant le comportement thermique d'un assemblage réactionnel TiC/TiO₂, l'objectif poursuivi était d'étudier le processus de réduction des sous-oxydes de Magnéli dans un système plus contraint, les échanges de matière étant limités par la géométrie du système. Il était alors intéressant de vérifier si les équilibres thermodynamiques et de façon plus générale les mécanismes réactionnels mis en jeu en système confiné (à l'échelle de l'échantillon) étaient analogues ou non à ceux mis en évidence lors des réactions de carboréduction en système ouvert [120]. A titre d'exemple, nous pouvons nous demander si les réactions sont toujours de type solide-gaz au sein de l'assemblage TiC/TiO₂ et dans l'affirmative, quel est le chemin de diffusion au sein du couple réactionnel.

Des essais préliminaires ont montré que le choix d'une température de recuit de 1100°C était pertinent (*cf.* Chapitre 2). En effet, cette température bien inférieure à celle adoptée lors de l'étude sur matériaux pulvérulents permet de restreindre le domaine de stabilité de la phase oxycarbure. Par ailleurs, cette température correspond a priori à une cinétique d'interdiffusion suffisamment lente pour permettre d'identifier la présence de produits de réaction aux interfaces.

II.2.1 Caractérisations structurales

La Figure 57a présente une vue générale d'un assemblage réactionnel réalisé par Hot-Pressing à 1100°C sous balayage d'argon durant 10 heures de maintien en température et en exerçant une pression uni-axiale de 50MPa. Ce « sandwich » est composé de deux monolithes de carbure de titane préalablement frittés à 1600°C par SPS et d'une poudre initiale de dioxyde de titane pré-compactée. La Figure 57b est un agrandissement effectué au niveau d'une des deux interfaces réactionnelles. Il est ainsi possible de discerner 4 zones distinctes présentant des microstructures différentes.

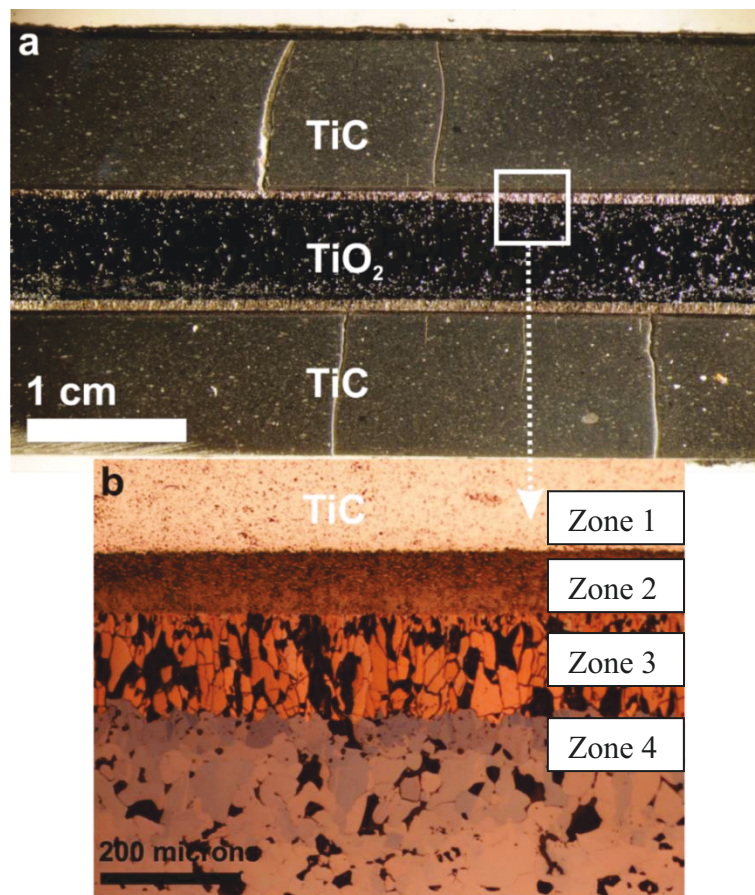


Figure 57 : a - Vue générale d'un assemblage réactionnel TiC/TiO₂ obtenu par Hot-Pressing, b - Micrographie optique obtenue sur une des deux interfaces réactionnelles.

La Figure 58 présente les micrographies optiques obtenues sur les différents assemblages réactionnels traités thermiquement à 1100°C sous une charge de 50MPa. Le temps de maintien en température est la seule variable ajustée au cours de ces différents essais. Lorsque ce dernier augmente, ces différentes micrographies mettent en évidence un épaissement de la zone d'interphase réactionnelle qui apparait entre le carbure et le dioxyde de titane. Cette zone réactionnelle est formée de deux couches distinctes (zone 2 et zone 3) indiquées sur la Figure 58b entre TiC_x (zone 1) et le dioxyde de titane sous sa forme rutile (TiO_2 : zone 4). A l'aide d'un logiciel de traitement d'images (ImageJ, National Institutes of Health, Etats-Unis), l'évolution de l'épaisseur des zones 2 et 3 a été mesurée indépendamment l'une de l'autre en effectuant la moyenne d'une série de 50 mesures.

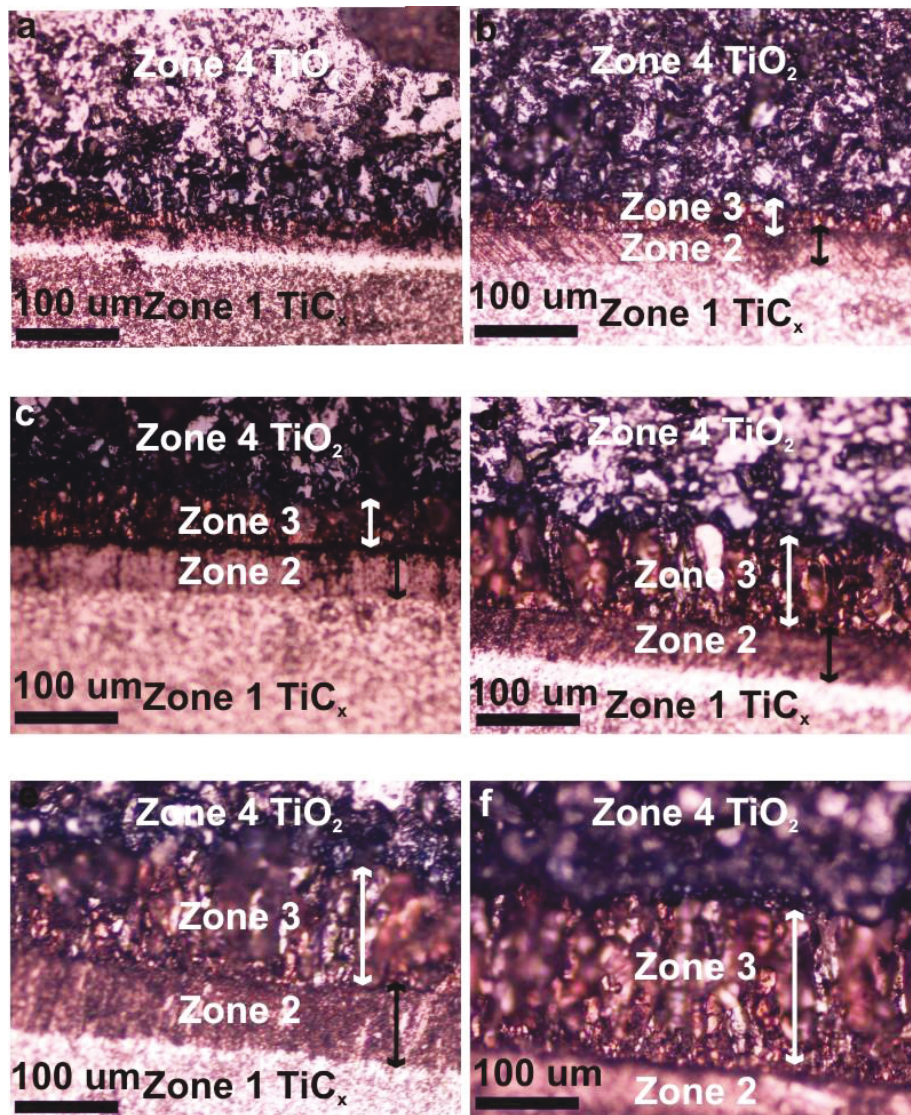


Figure 58 : Micrographies optiques des assemblages réactionnels TiC/TiO_2 obtenus par Hot-Pressing à 1100°C sous une charge de 50MPa : a - temps de palier de 0,5 h, b - temps de palier de 1 h, c - temps de palier de 2 h, d - temps de palier de 4 h, e - temps de palier de 6 h, f - temps de palier de 10 h.

La Figure 59 représente l'évolution de la largeur moyenne de chacune des zones 2 et 3 en fonction du temps de maintien en palier durant le traitement thermique par Hot-Pressing. Celle-ci peut être décomposée en deux étapes distinctes. Pour un temps de palier inférieur ou égal à deux heures, la largeur des interphases 2 et 3 semble évoluer de façon linéaire. Ces évolutions se singularisent lorsque le temps de maintien en température excède deux heures. En effet, la cinétique de croissance de la zone 3 s'avère plus rapide que celle de la zone 2. La largeur de cette dernière semble tendre vers une valeur proche de 80 micromètres.

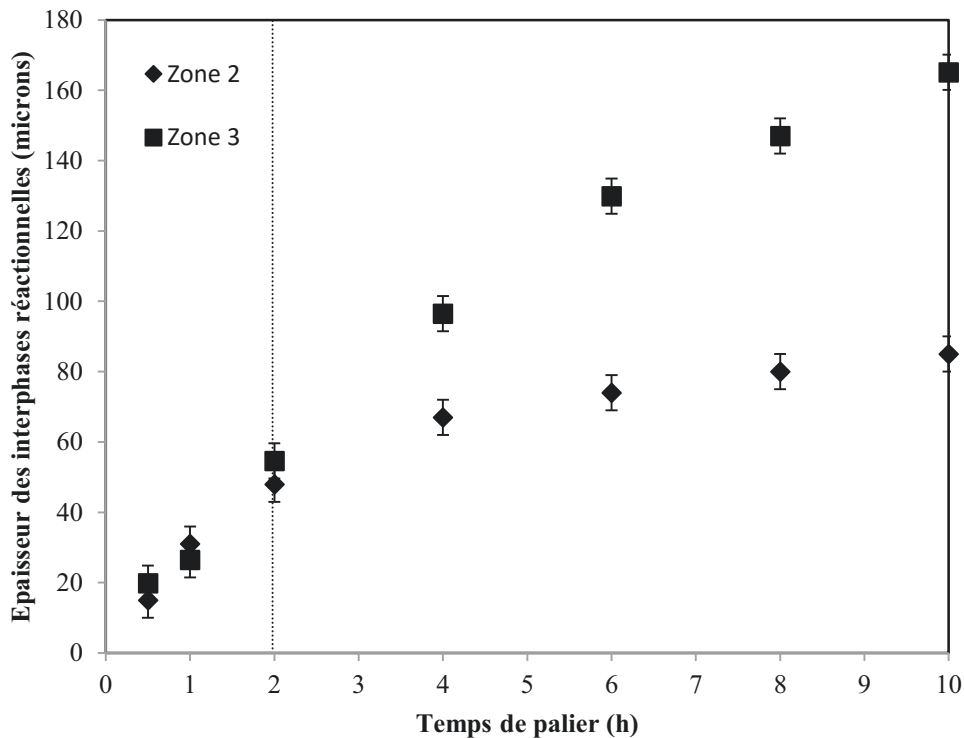


Figure 59 : Evolution de la largeur des interfaces réactionnelles 2 et 3 en fonction du temps de maintien en palier.

La Figure 60 regroupe les différentes observations menées par microscopie électronique à balayage sur chaque assemblage réactionnel TiC-TiO₂.

La zone 1 pouvant être assimilée au monolithe initial de carbure de titane présente une porosité importante (Figure 60 a et b). Pour rappel, le pourcentage de densification du monolithe de TiC fritté par SPS a été déterminé proche de 95 % (*cf.* Chapitre 2 partie III.1.2). La largeur des zones 2 et 3 évoluant avec la durée du temps de palier, l'observation de microstructures caractéristiques par MEB ne devient possible qu'à partir d'un maintien en température de deux heures (Figure 60c). Si la zone 2 apparaît plutôt dense, la zone 3 se révèle constituée de cristallites de tailles conséquentes (plusieurs dizaines de micromètres) et

présente une microstructure lamellaire (Figure 60 e et f). La différence de dureté entre les différentes phases rendant délicate l'étape de polissage, il est à noter que l'arrachement de grains de l'interphase 3 se révèle fréquent notamment pour des temps de palier supérieurs à 4 heures (Figure 60 d, e et f).

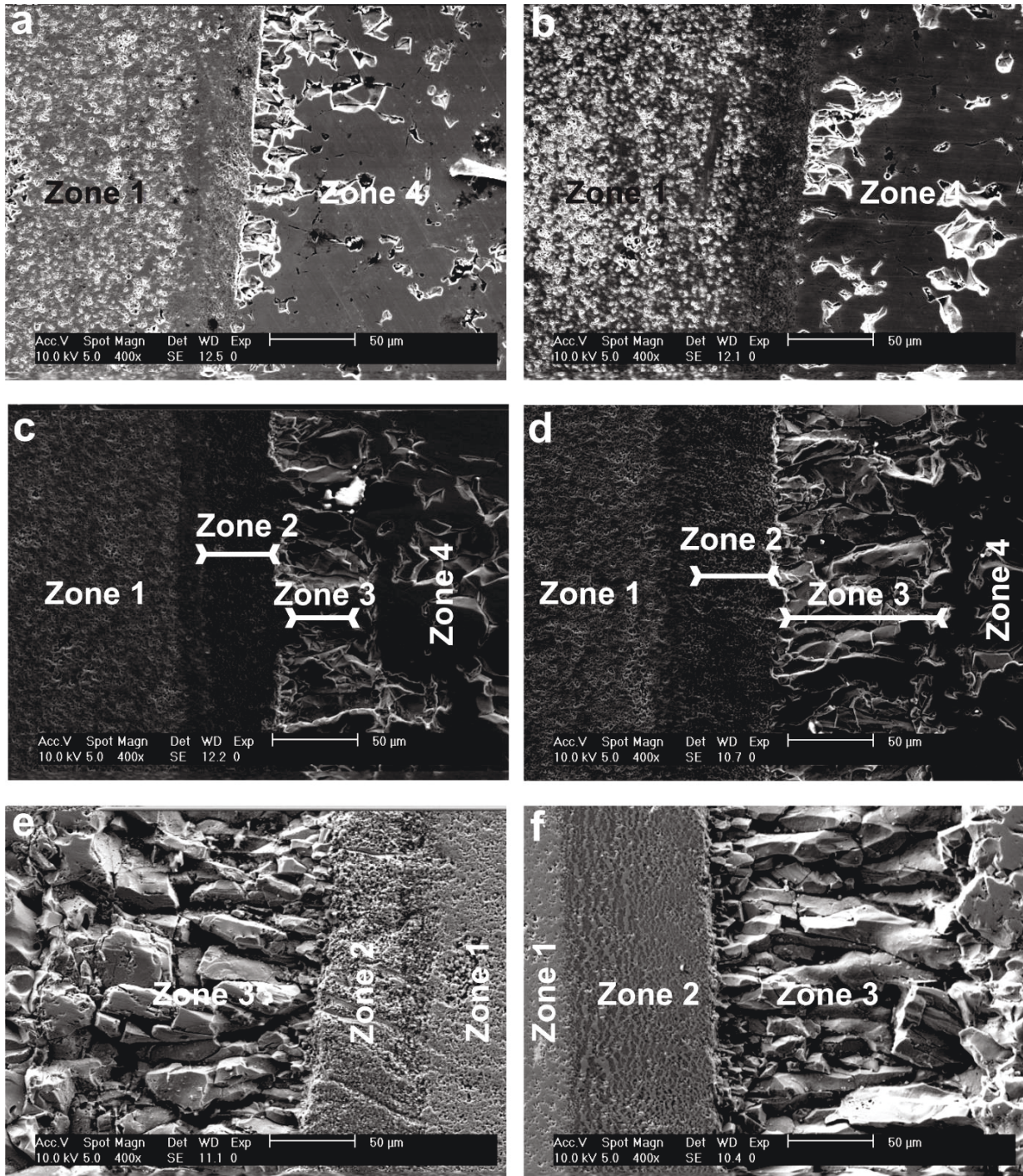


Figure 60 : Micrographies MEB obtenues sur les assemblages réactionnels TiC/TiO₂ par Hot-Pressing : a - 0,5 h de temps de palier, b - 1 h de temps de palier, c - 2 h de temps de palier, d - 4 h de temps de palier, e - 6 h de temps de palier, f - 10 h de temps de palier.

II.2.2 Caractérisations microstructurales

Afin de mieux comprendre la réactivité des composés de départ ainsi que des intermédiaires réactionnels formés lors du recuit de diffusion, chacune des zones mise en évidence par microscopie optique a été analysée indépendamment par microscopie électronique en transmission. L'étude par microscopie électronique a été réalisée sur l'échantillon ayant fait l'objet d'un traitement thermique de 1h à 1100°C sous charge de 50 MPa.

- Zone 1 :

Au centre du monolithe, à environ 200 micromètres de distance de la limite entre les zones 1 et 2, la microstructure est caractéristique d'une céramique frittée dont la taille de grains est assez hétérogène et comprise entre quelques centaines de nanomètres et plusieurs micromètres (Figure 61a).

Proche de l'interface réactionnelle avec l'oxyde, à environ une dizaine de micromètres de l'interface zone1/zone2 (Figure 61b), les cristallites de carbure de titane présentent en périphérie une phase secondaire signalée par une flèche blanche sur la Figure 61b. Il est à noter que cette phase secondaire n'est pas observée dans la région située à 200 micromètres de la limite entre les zones 1 et 2 (Figure 61a).

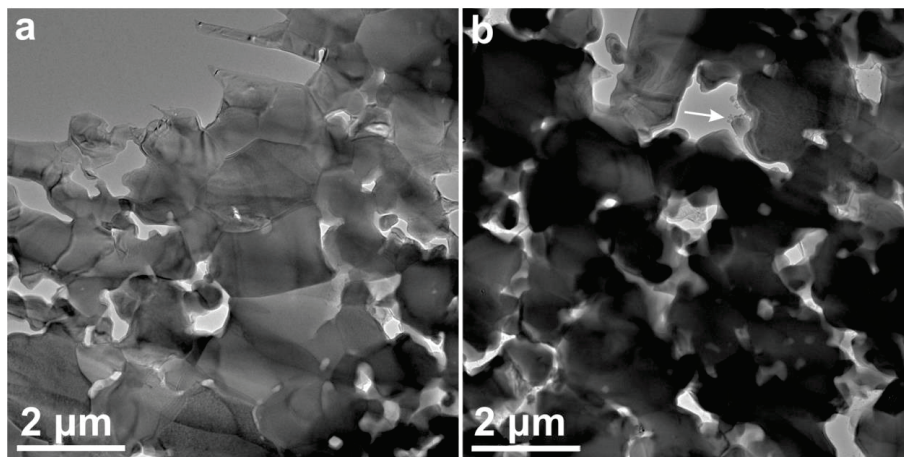


Figure 61 : Micrographies MET obtenues dans la zone 1, a - au centre du monolithe de TiC de départ, b - proche de l'interface avec la zone 2.

Un examen plus détaillé de la microstructure montre (Figure 62a) que dans cette région toutes les particules de carbure de titane exhibent en périphérie une couche externe non

régulière (Figure 62b). Une analyse en microscopie haute résolution d'une de ces particules (carré noir sur la Figure 62b) a démontré l'existence d'un cœur cristallisé (Figure 62c, région 1) de carbure de titane (Figure 62d) et d'une couche amorphe (Figure 62 c et e) dont la largeur peut atteindre jusqu'à 50 nm.

Par ailleurs, les cristallites de carbure présentent un contraste moucheté (Figure 62b) qui atteste de la présence de micro-contraintes internes probablement liées à la présence d'une fluctuation de composition chimique locale. La diffraction électronique en sélection d'aire effectuée sur la région amorphe (Figure 62e) montre que celle-ci est constituée de carbone. Ces observations attestent que l'oxygène a pénétré dans cette région de l'échantillon et qu'il se substitue au sein des carbures pour former TiC_xO_y en libérant du carbone amorphe à l'état solide. Il est à noter que les oxycarbures situés dans cette région présentent une importante porosité inter-cristalline facilitant la migration du carbone.

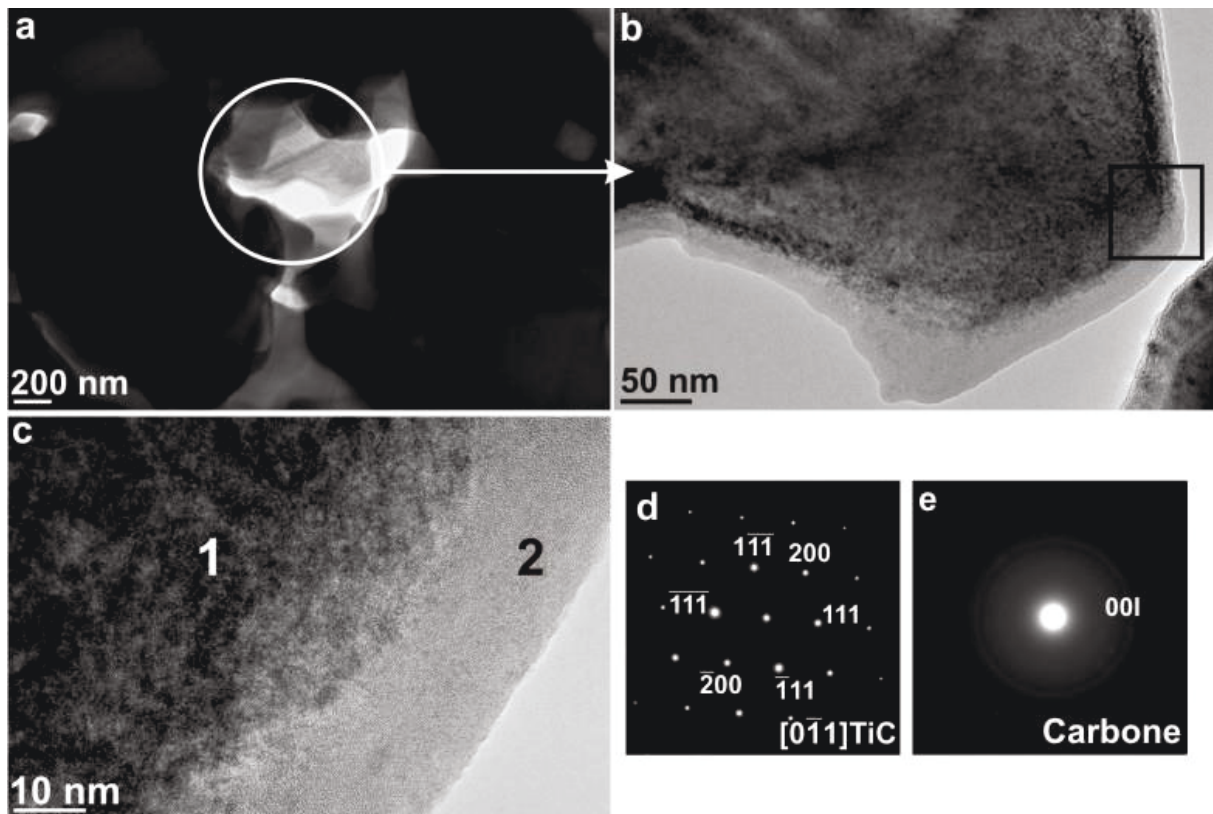


Figure 62 : a - Micrographie MET obtenue dans une région de la zone 1 proche de l'interface avec l'oxyde, b - Agrandissement sur une particule de carbure présentant en périphérie une phase amorphe, c - Micrographie haute résolution de la particule de carbure de titane (1) et de la couche amorphe en périphérie (2), d - Diagramme de diffraction électronique caractéristique de l'axe de zone $[0\bar{1}1]$ du carbure de titane obtenu dans la région (1), e - Diagramme de diffraction électronique caractéristique du carbone amorphe obtenu dans la région (2).

- Zone 2 :

L'observation en microscopie électronique en transmission de la zone 2 a mis en évidence la présence de particules cristallisées de plusieurs micromètres (Figure 63a : région 1) qui côtoient des régions en forme de « pelotes réactionnelles » se situant principalement aux joints de grains et la plupart du temps aux joints triples (Figure 63a : région 2). Les cristallites situées dans la zone 2 correspondent à des termes fortement réduits des phases de Magnéli. A titre d'exemple, le diagramme de diffraction en sélection d'aire (Figure 63b) obtenu sur une de ces particules (Région 1) est caractéristique de l'axe de zone [110] du sous-oxyde de Magnéli Ti_3O_5 . Cette cristallite est entourée de carbone qui comble les fractures adjacentes (voir doubles flèches blanches sur Figure 63a) dont la présence est révélée par l'anneau discontinu et diffus (Voir flèche sur la Figure 63b).

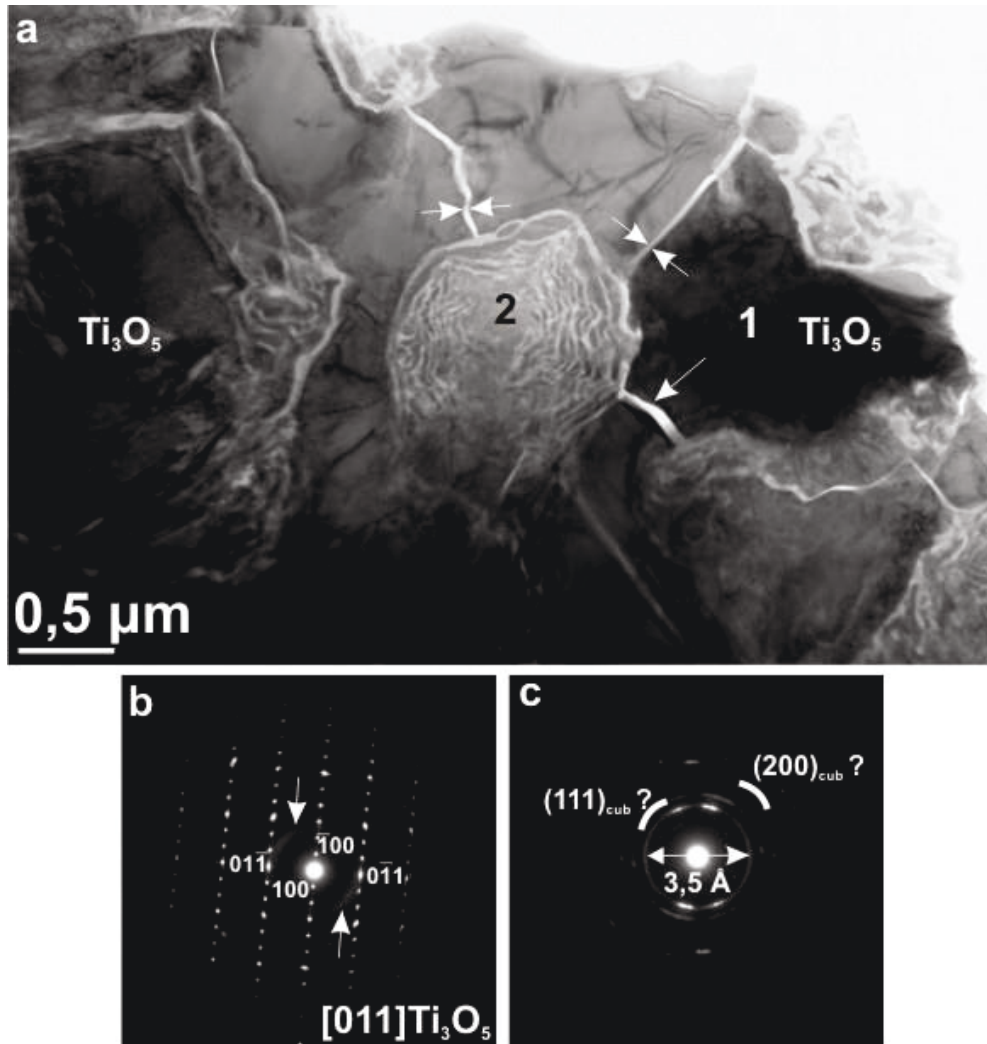


Figure 63 : a - Micrographie MET d'une vue générale de la zone 2, b - Diagramme de diffraction électronique obtenu sur la particule 1, c - Diagramme de diffraction électronique obtenu sur la pelote 2.

Il est à noter que l'échantillon présente dans cette zone 2 un réseau très dense de fractures inter-cristallines d'une épaisseur d'une cinquantaine de nanomètres (voir flèches blanches Figure 63a). Ces fractures sont toujours connectées avec les « pelotes réactionnelles ». Les analyses par diffraction électronique en aire sélectionnée de ces « pelotes » (Figure 63c) montrent la présence d'une série d'anneaux fins et diffus pouvant parfois présenter des tâches de diffraction. Le diamètre du premier anneau est associé à une distance interatomique de 3,5 Å. En supposant, que le produit de déstabilisation du sous-oxyde Ti_3O_5 soit contenu dans ses « pelotes », cette distance n'appartient à aucun des sous-oxydes de Magnéli susceptibles d'apparaître (forme plus réduite comme Ti_2O_3 ou TiO), mais correspond plutôt à une raie de diffraction de Ti_3O_5 .

Par ailleurs, les distances interréticulaires associées à deux des anneaux de plus larges diamètres (Figure 66 c) pourraient non seulement être associées respectivement aux familles de plans (111) et (200) d'un composé de structure cristalline cubique (TiO ou TiC_xO_y) mais également au sous-oxyde Ti_3O_5 .

Ces informations structurales obtenues sur les « pelotes réactionnelles » ont été complétées par une analyse chimique détaillée menée par spectrométrie en mode STEM. Les Figures 64 et 65 présentent les résultats obtenus. La Figure 64a montre la région contenant de nombreuses « pelotes réactionnelles ». Une analyse EDS globale (Figure 64b) a tout d'abord été effectuée dans la région la moins épaisse correspondant à la zone encadrée sur la Figure 64a. Cette analyse a mis en évidence la présence de trois éléments chimiques : le titane, l'oxygène et le carbone (Figure 64b).

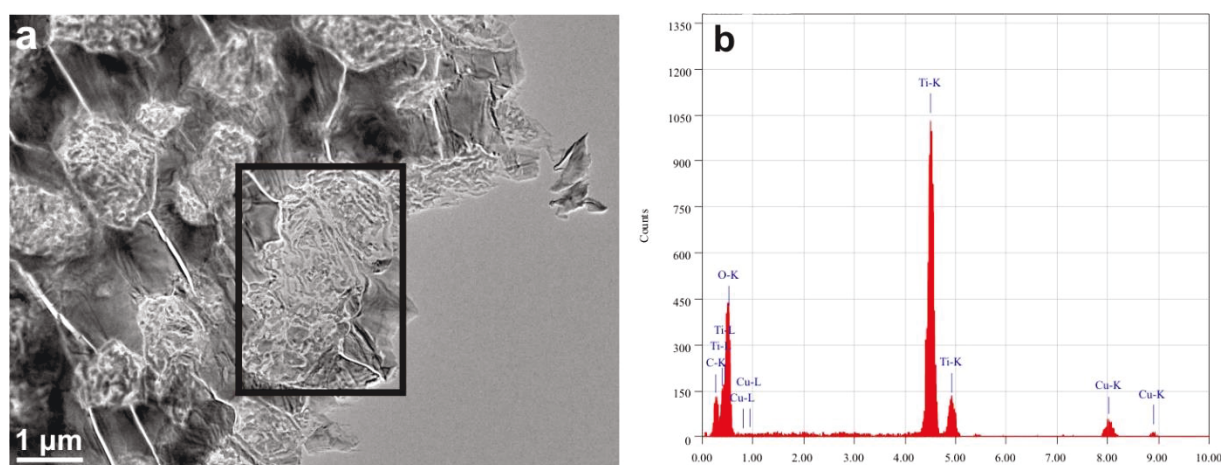


Figure 64 : a - Vue générale d'une région de la zone 2 présentant des cristallites de Ti_3O_5 ainsi que des multiples « pelotes », b - Analyse EDS réalisée sur la zone encadrée en noir.

Par la suite, une cartographie chimique (Figure 65) a été réalisée sur cette même région en mode STEM afin de rendre compte de la répartition de ces trois éléments au sein des « pelotes réactionnelles ». Le contraste chimique observé en champ sombre en fond noir annulaire (Figure 65a) semble attester de la présence de plusieurs phases distinctes dont le numéro atomique varie fortement.

- La cartographie chimique effectuée sur le carbone (Figure 65b) permet d'associer les régions foncées observées en champ sombre à sa présence. Comme le suggérait déjà l'anneau diffus présent sur le diagramme de diffraction, le carbone amorphe est présent dans la zone 2 en grande quantité.
- Les zones claires observées en champ sombre peuvent être associée à une phase ne contenant que de l'oxygène (Figure 65c) et du titane (Figure 65d).

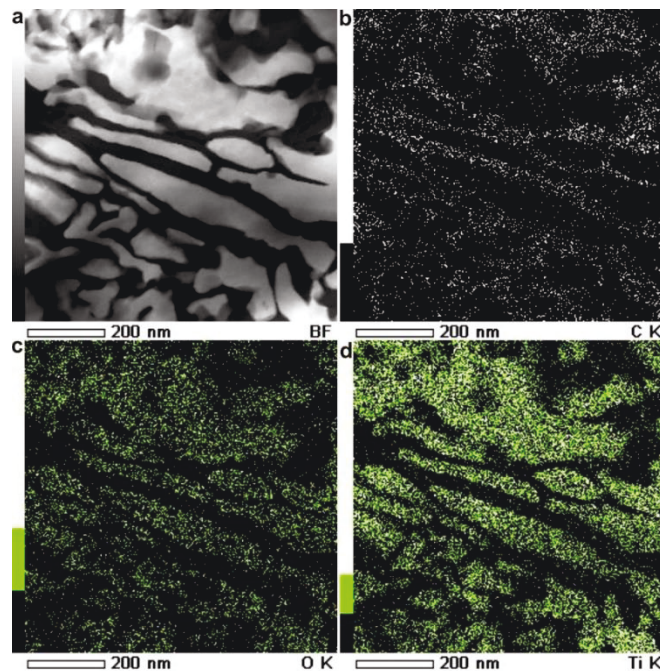


Figure 65 : Cartographie chimique réalisée en mode STEM, a - Champ sombre, b - Cartographie chimique du carbone, c - Cartographie chimique de l'oxygène, d - Cartographie chimique du titane.

Toutefois, la méthode de cartographie chimique ne permet pas d'obtenir des informations purement quantitatives ce qui rend impossible la détermination de la stoechiométrie précise de la phase composée de titane et d'oxygène par cette technique.

En résumé, la diffraction électronique couplée à la cartographie chimique en mode STEM ont permis de démontrer la présence dans la zone 2, du sous-oxyde Ti_3O_5 ainsi que de carbone.

Le contact réactif entre Ti_3O_5 et le carbone a été étudié en microscopie électronique haute résolution (Figure 66a). La transformée de Fourier effectuée sur la zone riche en carbone (Figure 66b) présente des anneaux diffus dont l'un est associé à une distance interatomique de 3,5 Å. Cette dernière est caractéristique d'une organisation selon les plans 002 observée par exemple sur les diagrammes de diffraction du carbone turbostratique. La transformée de Fourier effectuée sur la particule de sous-oxyde Ti_3O_5 présente des traces diffuses selon la rangée $[001]^*$. Ce phénomène est caractéristique de la déstabilisation de Ti_3O_5 , les traînées diffuses correspondant alors à la rupture de périodicité de l'empilement des plans (001), c'est-à-dire à la rupture de la super-périodicité associée au sous-oxyde Ti_3O_5 dérivant de la structure rutile. Le caractère apériodique des plans (001) du cristal de Ti_3O_5 au voisinage du carbone est très visible sur l'image faisant l'objet de la Figure 66a.

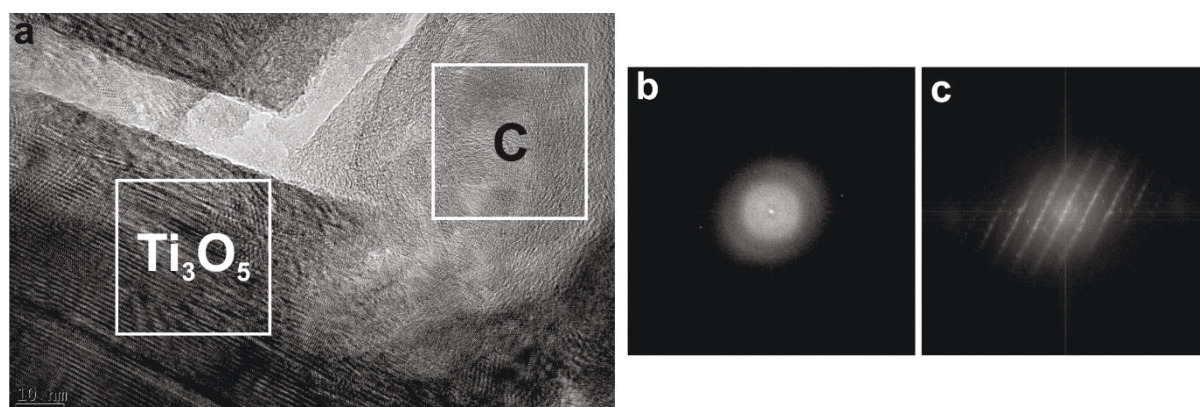


Figure 66 : a - Micrographie MET en haute résolution du contact réactionnel entre le carbone et le sous-oxyde Ti_3O_5 , b - Transformée de Fourier 1024 x 1024 obtenue sur le carbone, c - Transformée de Fourier 1024 x 1024 obtenue sur la particule de Ti_3O_5 .

Après avoir analysé la bordure réactionnelle des grains de Ti_3O_5 au contact du carbone, il est apparu intéressant de faire des études par diffraction électronique au sein des grains de Ti_3O_5 afin de voir si la réaction affectait seulement la périphérie des cristaux ou si d'autres mécanismes de déstabilisation pouvaient être mis en jeu. La cristallite considérée lors de cette étude (Figure 67) est entourée de fractures et présente une forte densité de défauts plans (001) qui atteste d'un début de déstabilisation du cristal. L'analyse en diffraction électronique d'une région de cette cristallite (Figure 67b) démontre l'existence de plusieurs phases cristallines au sein de ce même grain. En effet, le premier réseau cristallin est

caractéristique de l'axe de zone $[010]$ du sous-oxyde Ti_3O_5 . En revanche, le second sous-réseau peut être associé à un axe de zone $[001]$ d'une phase cristalline cubique (traits en pointillés sur la Figure 67b). La distance interatomique calculée est proche de 2,05 Å. Les deux phases cristallines pouvant adopter une structure cubique sont les composés TiO et TiC_xO_y . Toutefois, la faible différence de paramètre de maille entre ces deux composés ne permet pas, en diffraction électronique conventionnelle, de privilégier l'une ou l'autre. Toutefois, ce problème sera abordé en détail dans la discussion de ce chapitre sur la base des réactions possibles mises en jeu.

La relation cristallographique entre ces deux réseaux cristallins n'est pas simple, les taches de diffraction associées aux plans $[002]$ de la structure cubique semblant coïncider avec les plans $[402]$ du sous-oxyde Ti_3O_5 . Par ailleurs, la présence de carbone amorphe aux abords de cette particule peut être justifiée par l'anneau diffus observé sur le diagramme de diffraction (Figure 67b). En analysant en diffraction électronique une autre région de ce cristal, un second réseau cubique identique au premier a pu être indexé (Réseau B Figure 67c) présentant une désorientation dans le plan par rapport au réseau A.

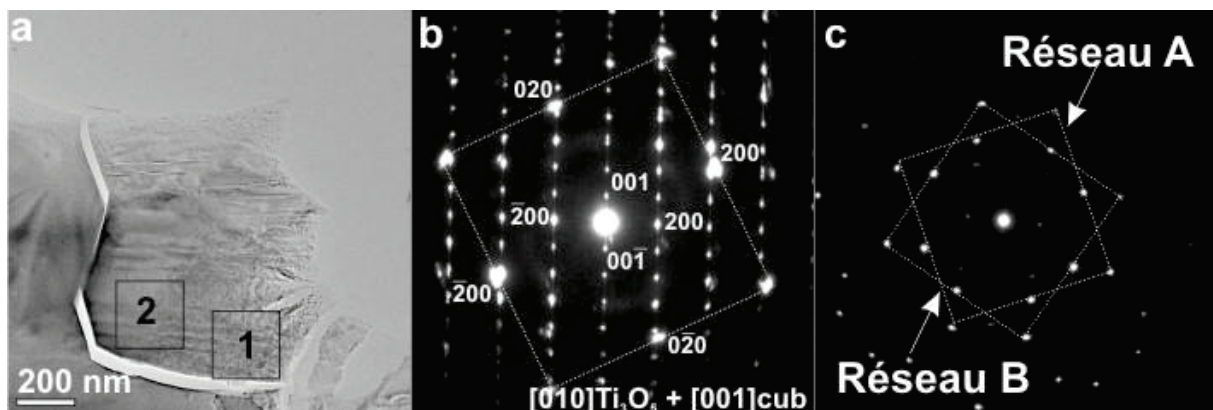


Figure 67 : a - Micrographie MET d'une particule de Ti_3O_5 , b - Diagramme de diffraction électronique en sélection d'aire obtenu sur la partie 1 de ce cristal et présentant deux réseaux cristallins distincts, le premier est caractéristique de l'axe de zone $[010]$ du sous-oxyde Ti_3O_5 et le second (traits en pointillés) est un axe de zone $[001]$ d'une structure cubique. Il est à noter également la présence d'anneaux diffus attestant de la présence de carbone sous forme libre, c - Diagramme de diffraction électronique en sélection d'aire obtenu sur la partie 2 de ce cristal et présentant un réseau cristallin associé à Ti_3O_5 et deux réseaux d'une structure cubique.

- Zone 3 :

La microscopie optique a montré que la zone 3 se caractérise par une croissance orientée des cristallites qui adoptent alors une microstructure lamellaire ou palissadique (voir

Figure 57). Les observations MET confirment que la taille des cristallites constitutives de cette zone peuvent atteindre jusqu'à une dizaine de micromètres. Par conséquent, ce phénomène complique l'obtention d'images exploitables en microscopie électronique en transmission. Toutefois, l'analyse en diffraction électronique par sélection d'aire a montré la présence de deux phases distinctes dans cette zone : Ti_3O_5 (Figure 68a) et Ti_4O_7 (Figure 68b).

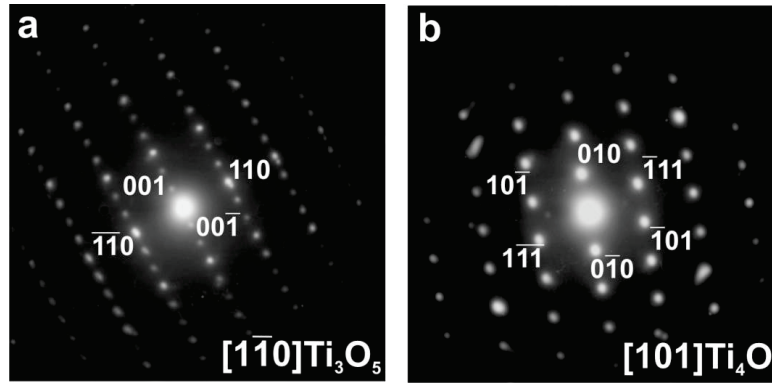


Figure 68 : a - Diagramme de diffraction électronique obtenu sur une particule de Ti_3O_5 présente dans la zone 3, b - Diagramme de diffraction électronique obtenu sur une particule de Ti_4O_7 présente dans la zone 3.

- Zone 4 :

La Figure 69a présente une observation MET des particules présentes au bord de la zone 4 dont une partie des cristallites peut être indexée à partir d'axes de zone caractéristiques du sous-oxyde de Magnéli Ti_5O_9 (Figure 69b). Cette phase de Magnéli indique que lorsqu'on progresse vers le réactif de départ TiO_2 , les phases de Magnéli $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ se caractérisent par des valeurs de n plus élevées. Ces compositions correspondent à la présence de sous-oxydes de moins en moins réduits. Il est à noter que la phase rutile TiO_2 n'a pas été observée dans cette région qui reste malgré tout proche de l'interface avec la zone 3.

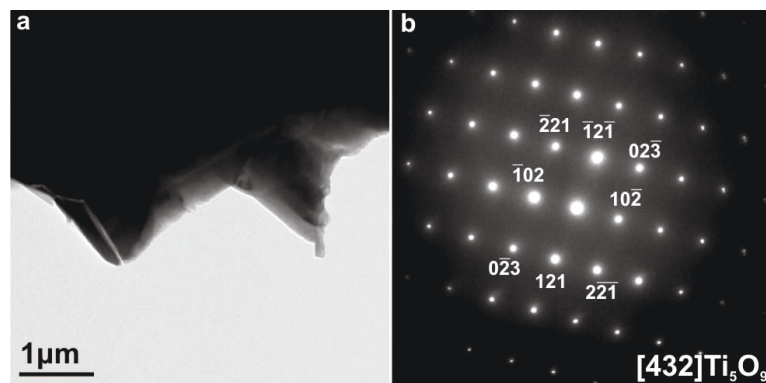


Figure 69 : a - Observation MET du bord de la zone 4, b - Diagramme de diffraction électronique obtenu sur une particule au bord de la zone 4 indexée par l'axe de zone $[432]$ du sous-oxyde Ti_3O_5 .

Toutefois, pour rappel, lors de l'élaboration de ces contacts réactionnels, un traitement de frittage de la poudre d'anatase seule a été effectué par Hot-Pressing (*cf.* Chapitre 2.III.1.3). L'analyse par DRX a révélé qu'après frittage la transition allotropique de l'anatase vers une structure rutile s'était produite et ainsi les différentes phases de Magnéli que nous venons d'identifier au cours de cette étude proviennent bien de la réduction progressive de la seconde variété cristalline.

II.2.3 Discussion

L'étude structurale menée par microscopie électronique en transmission a permis d'identifier les différentes phases constituant les quatre zones mises en évidence précédemment durant l'étude du contact réactionnel des monolithes TiC/TiO₂.

a - Les mécanismes réactionnels mis en jeu du côté de TiO₂ :

Les traitements de recuit à 1100°C de monolithes de TiC en contact avec la poudre d'anatase induisent en premier lieu une transformation allotropique de celle-ci vers une structure rutile. L'identification de différentes phases de Magnéli Ti₅O₉, Ti₄O₇ et Ti₃O₅ dans les zones 3 et 4 (Figures 68 et 69) laisse supposer une réduction progressive de ces phases sous-stœchiométriques en oxygène des termes de hautes valeurs de '*n*' vers les plus faibles. Cette séquence réactionnelle a été précédemment observée dans le cas de la réduction carbothermique de l'anatase menée par David et *al.* [120]. Ces auteurs mentionnent l'intervention d'un vecteur gazeux de monoxyde de carbone permettant la réduction progressive des phases de Magnéli se présentant sous forme pulvérulente. Toutefois, dans le cadre de la présente étude, le confinement de l'ensemble du système dans une matrice en graphite chemisée de papyex soulève la question de la provenance de monoxyde de carbone comme source réductrice.

Il est plus probable que cette réduction progressive des phases de Magnéli s'opère grâce à la présence d'un gradient de potentiels chimiques en oxygène. Ce phénomène induirait le relargage de dioxygène (ou de CO_{2(g)}) qui migrerait vers le carbure sous forme moléculaire. La température de réduction des phases de Magnéli étant inférieure à la température de densification du dioxyde de titane, ce gaz migrerait vers le carbure *via* la porosité inter-cristalline du matériau pulvérulent de départ.

Il est à noter que le point commun entre les études portant sur les assemblages réactionnels et celle portant sur les poudres menées par David et *al.* [120] se situe au niveau de la stœchiométrie de la phase de Magnéli la plus réduite : Ti_3O_5 .

b - La formation de l'oxycarbure de titane TiC_xO_y :

Si la réduction progressive du dioxyde de titane en sous-oxyde de Magnéli a clairement pu être mise en évidence par MET, l'enrichissement en oxygène du carbure n'a pu être quantifié par les techniques d'analyses employées.

En se réduisant progressivement, les phases de Magnéli relarguent sous forme gazeuse du dioxygène (ou du $CO_{2(g)}$) qui est acheminé jusqu'au carbure initial par l'intermédiaire de la porosité intergranulaire. Cet enrichissement en oxygène de la phase TiC_x induirait le départ de carbone sous forme solide (Eq. 3.8), les atomes d'oxygène se substituant à ceux de carbone au sein du réseau cristallin. Ce phénomène expliquerait la présence d'une couche amorphe en périphérie des grains de carbure assimilée à du carbone dans la zone 1 proche de l'interface avec le sous-oxyde Ti_3O_5 (Figure 62b).



Ce phénomène s'apparente à celui observé dans la littérature durant l'étude des phénomènes d'oxydation du carbure de titane [121,128,144]. En effet, plusieurs auteurs mentionnent la ségrégation de carbone sous forme solide à l'interface entre les phases oxyde et carbure.

c - L'interphase réactionnelle Ti_3O_5 -C

L'analyse de la zone 2 constituée essentiellement du sous-oxyde Ti_3O_5 et de carbone (sous forme solide) a donné lieu à des observations antagonistes.

En effet, en supposant dans un premier temps que le sous-oxyde Ti_3O_5 constitue le terme le plus réduit des phases de Magnéli et que le carbone provient de la phase oxycarbure oxydée, le produit de réaction de ces deux composés devrait se localiser au sein des « pelotes réactionnelles ». Cependant, l'étude de ces zones réactionnelles n'a pas clairement mis en évidence de produit de réaction que ce soit par diffraction électronique (Figure 63a) ou encore par analyse dispersive en énergie (Figure 65). Certains anneaux du diagramme de diffraction



polycristallin pourraient être associés à une structure cristalline cubique (TiO ou TiC_xO_y) mais pourraient correspondre également, à des familles de plans caractéristiques du sous-oxyde Ti_3O_5 . Cette technique d'analyse n'a pas permis de statuer sur la présence ou non du produit de réaction au sein des pelotes réactionnelles. Dans l'éventualité où ces anneaux de diffraction ne seraient pas associés à une structure cubique, le produit de réaction ne se situerait donc pas au niveau des pelotes réactionnelles.

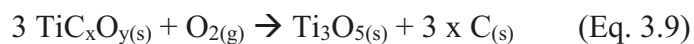
En s'appuyant sur les données de la littérature ainsi que les différentes observations microscopiques obtenues durant cette étude, deux hypothèses distinctes peuvent être formulées expliquant l'absence de produit réactionnel au sein de cette zone.

- 1^{ère} hypothèse :

De manière analogue au système pulvérulent étudié par réduction carbothermique, le transfert de matière de l'espèce métallique pourrait s'effectuer *via* un vecteur gazeux de monoxyde de titane. Cette espèce serait acheminée vers la zone contenant du carbure de titane (Zone 1) grâce à la présence de fractures inter-cristallines observées entre les grains de sous-oxyde Ti_3O_5 . Le monoxyde de titane se re-condenserait sous forme solide impliquant le développement d'une phase oxycarbure néo-formée.

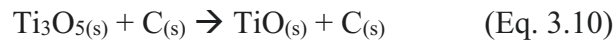
- 2^{ème} hypothèse :

Cette région pourrait également constituer une zone transitoire résultant de la déstabilisation de la phase TiC_xO_y au contact du dioxygène gazeux (Eq. 3.9). En effet, si le produit de réaction n'est pas observé entre le carbone et le sous-oxyde Ti_3O_5 au sein des pelotes réactionnelles, ces deux phases ne seraient donc pas des réactifs impliquant la formation d'une phase oxycarbure mais plutôt des produits résultants d'une autre réaction. En effet, la déstabilisation de la phase TiC_xO_y pourrait être associée à une précipitation discontinue intervenant en début de recuit et de manière transitoire.



Les observations MET de la zone 2 ont montré que le sous-oxyde Ti_3O_5 réagissait avec le carbone sous forme solide dans les zones ne présentant pas de pelotes réactionnelles, ce qui se traduit par une perte de la super-périodicité selon la direction 'c' de la maille cristalline et illustrant sa déstabilisation (Figure 66c).

De plus, au sein d'une même cristallite de Ti_3O_5 , les observations MET ont montré l'existence de régions cubiques désorientées par rapport au réseau de Ti_3O_5 (Figure 67b). La perte d'orientation dans le plan de ces cristallites cubiques pourrait être liée à la croissance d'une phase cubique (TiO) dans certaines régions du cristal de Ti_3O_5 (Eq. 3.10). En effet, l'examen du diagramme de diffraction (Figure 67b) montre que les nœuds des réseaux cristallins de Ti_3O_5 et de la particule cubique ne sont pas strictement superposés et que cet éclatement des raies atteste d'un désaccord paramétrique important (supérieur à quelques %). Ce désaccord paramétrique pourrait être à l'origine d'une importante accumulation de contraintes entre les phases Ti_3O_5 et cubique ce qui conduirait à une perte de l'orientation relative des deux réseaux lors de la croissance cristalline de l'oxycarbure de titane (Figure 67c).



Le monoxyde de titane constitue à la fois l'oxyde le plus réduit issu des phases de Magnéli mais peut être aussi considéré comme le terme le plus riche en oxygène de la solution solide Ti_xO_y . En présence d'un environnement saturé en carbone (zone 2), il est probable que TiO soit métastable et évolue immédiatement vers la formation des termes TiC_xO_y très riches en oxygène (Eq. 3.11).



Ces observations constituent des arguments supplémentaires justifiant la présence de deux réactions concomitantes et étayant la seconde hypothèse.

En résumé, la phase oxycarbure de titane se formerait non seulement dans la zone 1 par l'apport d'une espèce gazeuse vecteur d'oxygène résultant de la déstabilisation des phases de Magnéli mais également sur le sous-réseau de la phase de Magnéli Ti_3O_5 , dans les régions de la zone 2 ne comportant pas de pelotes réactionnelles. Toutefois, la microscopie électronique en transmission n'a pas permis de quantifier les stœchiométries de ces phases oxycarbures. Une étude complémentaire de microscopie en faisceau convergent serait nécessaire pour obtenir des informations sur les variations du paramètre de maille de ces différentes phases TiC_xO_y .

III Conclusion

Les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre ont pour objectif principal de constituer des données utiles à la modélisation des diagrammes de phases ternaires Me-C-O. En se focalisant sur l'étude des domaines de stabilité des solutions solides des poudres d'oxycarbures MeC_xO_y obtenues par réduction carbothermique, une méthodologie précise a été mise en place dans le but de déterminer les limites hautes et basses des différentes solutions solides.

En premier lieu, les mécanismes impliqués dans la réduction carbothermique de l'hafnie ont été étudiés par une approche structurale et microstructurale. Les systèmes $\text{ZrO}_2\text{-C}$ et $\text{TiO}_2\text{-C}$ ayant déjà fait l'objet d'études par cette méthode menées au sein du laboratoire, une comparaison des mécanismes réactionnels impliqués a ainsi pu être effectuée. En effet, il s'avère que la structure cristalline du dioxyde utilisé comme réactif de départ influence le type de mécanisme observé expérimentalement. Les oxydes de structure monoclinique (HfO_2 et ZrO_2) se déstabilisent en phase gazeuse (ZrO et HfO) grâce à l'apparition de marches cristallines en surfaces des cristallites, constituant des régions préférentielles. En atmosphère réductrice, ces espèces se re-condensent dans les régions riches en carbone où la phase oxycarbure peut nucléer. Ces deux systèmes se singularisent par l'évolution des compositions de la phase oxycarbure en fin de réaction. En effet, l'oxycarbure de zirconium primaire nucléant s'enrichit fortement en carbone tandis que la composition de l'oxycarbure d'hafnium qui nucléé n'est que peu différente de sa composition finale.

Le système $\text{TiO}_2\text{-C}$ se différencie des deux autres par la formation de composés sous-stœchiométriques en oxygène appelés phase de Magnéli. Sous balayage d'argon, la réduction de ces phases conduit à la formation du terme ultime Ti_3O_5 qui réagit par la suite avec le carbone pour former l'oxycarbure de titane. Cette différence s'explique par le fait que le titane présente plusieurs valences possibles ce qui n'est pas le cas du zirconium et de l'hafnium.

De plus, en se focalisant sur les singularités que présentaient chacune des poudres de dioxyde, ces différentes études ont démontré que la taille des cristallites de départ n'influait pas celle du produit final. En effet, le caractère purement reconstitutif de cette réaction implique l'intervention de vecteurs gazeux régissant les différents équilibres. Par ailleurs, ce même produit final présente des traces résiduelles d'oxygène au sein du réseau cristallin et par conséquent, le carbure stœchiométrique ne peut jamais être synthétisé par cette méthode.

Dans un second temps, l'étude des domaines de stabilité des solutions solides ZrC_xO_y , HfC_xO_y et TiC_xO_y ont mis clairement en évidence des différences majeures entre ces trois systèmes. En couplant les méthodes de caractérisation (analyses chimiques élémentaires, dosage de phases par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission), les compositions des différentes phases oxycarbure synthétisées ont pu être déterminées. De plus, ces différentes techniques de caractérisation ont permis de définir les limites hautes et basses des différentes solutions solides oxycarbures. Pour rappel, l'augmentation de la solubilité de l'oxygène au sein du réseau cristallin a été mise en évidence sur le système Zr-C-O entre 1650°C et 1850°C. Par ailleurs, le domaine de stabilité de l'oxycarbure d'hafnium semble plus restreint à ces températures et aucune évolution de la solubilité de l'oxygène n'a pu être mise en évidence entre 1650°C et 1750°C. Enfin, il a été démontré qu'à 1500°C et 1600°C, la solution solide est complète entre les composés $TiC_{0,98}O_{0,02}$ et TiO .

Cette étude a également permis de tracer des abaques représentant l'évolution du paramètre de maille des différentes phases oxycarbures en fonction de leur composition. En utilisant un étalon interne sur une large gamme angulaire, les affinements de paramètres de maille peuvent constituer des données auxquels il est possible de se référer en vue d'études ultérieures.

Enfin, la réactivité de monolithes de carbure de titane avec du dioxyde de titane pulvérisé a été étudiée en atmosphère confinée lors de recuit par Hot-Pressing. En ajustant un seul paramètre, le temps de recuit, l'étude du contact réactionnel a mis en évidence au sein d'un même échantillon une réduction progressive du TiO_2 sous sa variété rutil en phase de Magnéli. La phase de Magnéli la plus réduite observée durant cette étude est le sous-oxyde Ti_3O_5 . Toutefois, afin d'obtenir des données diagrammatiques pertinentes pour la modélisation thermodynamique du diagramme de phases C-O-Ti, il serait nécessaire de pouvoir identifier la stœchiométrie de la phase oxycarbure en équilibre avec Ti_3O_5 . L'analyse par microsonde nucléaire pourrait permettre de doser précisément les quantités respectives de carbone et d'oxygène au sein des phases oxycarbures. Par ailleurs, une étude en microscopie électronique en transmission en faisceau convergent pourrait permettre de calculer finement les paramètres de maille des différents oxycarbures de titane en présence. En reportant ces valeurs sur l'abaque préalablement établi par nos soins, il serait alors possible d'estimer les différentes compositions d'oxycarbure.



Chapitre 4

Etude thermodynamique des systèmes ternaires Me-C-O



Chapitre 4. Etude thermodynamique des systèmes ternaires Me-C-O

Ce dernier chapitre a pour objectif principal de fournir au lecteur une première approche des différentes modélisations thermodynamiques des systèmes ternaires Me-C-O. La description d'un système ternaire requiert une optimisation fine de ses trois systèmes binaires constitutifs. Par conséquent, et comme nous l'avons précédemment évoqué dans la partie III du chapitre 1, la compilation de l'état de l'art effectuée sur les diagrammes de phases binaires (Me-C et Me-O) sera volontairement traitée dans ce chapitre. En effet, l'existence d'une littérature abondante sur ces sous-systèmes et la variété des modèles thermodynamiques utilisés nécessitent une réflexion sur leur compatibilité en vue de l'optimisation des systèmes d'ordre supérieur.

Le principe de la méthode de CALPHAD ainsi qu'une revue des modèles thermodynamiques couramment utilisés dans la littérature feront l'objet de la première partie de ce chapitre. L'objectif de celle-ci ne réside pas dans une compilation exhaustive de tous les modèles thermodynamiques mais plutôt de décrire les modèles utilisés par les différents auteurs pour optimiser les systèmes binaires et les possibilités d'extrapolation de ces modèles pour la description des systèmes ternaires.

Par la suite, le diagramme binaire retenu pour chaque système sera présenté et le choix de celui-ci sera justifié en fonction des optimisations déjà existantes de la littérature et du bon accord de la modélisation avec les données expérimentales disponibles.

La présentation des premiers résultats des modélisations thermodynamiques des systèmes ternaires à partir des données diagrammatiques recueillies suite aux différentes expérimentations précédemment décrites dans le chapitre 3 fera l'objet de la troisième partie de ce chapitre.

I La modélisation thermodynamique par la méthode CALPHAD

La modélisation des propriétés thermodynamiques et le calcul de diagrammes de phases furent développés afin de rendre compte des résultats obtenus par différentes techniques expérimentales existantes dans le cas de systèmes simples mais également dans le but d'extrapoler ces propriétés thermodynamiques dans le cas de systèmes multi-composés plus complexes. Cette modélisation peut être réalisée semi-empiriquement grâce à la méthode CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams, ou calcul de diagrammes de phases). Grâce

au développement de logiciels tels que Thermo-Calc [169], Pandat [170] ou encore FactSage [171], il est possible d'effectuer des calculs d'équilibre et de modéliser des diagrammes de phases à partir des fonctions thermodynamiques optimisées sur la base de données recueillies expérimentalement.

Un système global est modélisé en s'appuyant sur les sous-systèmes thermodynamiques constitutifs. Une optimisation fiable de ces sous-systèmes (unaires et binaires) est un pré requis indispensable avant de les projeter dans un système plus complexe (ternaire dans notre cas).

I.1 Principe de la méthode CALPHAD

La méthode CALPHAD repose sur le fait qu'un diagramme de phases est une représentation graphique des équilibres thermodynamiques entre phases d'un système. La modélisation en tant que telle est basée sur l'utilisation de la fonction d'enthalpie libre G de la phase (ou énergie de Gibbs) jouant le rôle de potentiel lorsque les variables du système (Température T , Pression P , composition n_i) sont modifiées. Cette fonction est représentée sous la forme d'un polynôme, fonction de la température, possédant différents coefficients dépendants de données expérimentales et qui sont optimisés informatiquement en appliquant une méthode de moindres carrés. Ainsi dans ce polynôme, le premier terme s'apparente à une enthalpie de formation, le second, dépendant de la température, est lié à l'entropie. Les autres termes de plus hauts degrés permettent de décrire la capacité calorifique C_p de la phase concernée en fonction de la température. Les diagrammes de phases étant définis à pression constante, une variation de la température permet ainsi de réaliser une étude complète des domaines de stabilité pour une composition donnée.

La qualité d'une optimisation repose sur de nombreuses données expérimentales dont la qualité sera un critère de sélection. On peut classer ces données dans différentes catégories :

- Les données diagrammatiques : températures et compositions d'invariants, de liquidus, de solidus, de limites de solubilités.
- Les mesures thermodynamiques : activités, potentiels chimiques, enthalpies de formation, de transformation, de mélange ou encore de dissolution.
- Les mesures spécifiques : chaleur spécifique.



- Les données calculées : enthalpie de mélange et de formation par le calcul *ab-initio*. L'évolution de la capacité calorifique en fonction de la température peut également être obtenue par des calculs *ab-initio* (calculs de phonons).

Le choix des données repose sur une analyse de leur pertinence dépendant de la méthode choisie pour la mesure, du type d'appareillage, des conditions de mesures, de l'écart type, de la pureté des réactifs de départ et de l'état d'équilibre du système.

I.2 Choix des modèles thermodynamiques

La modélisation et l'optimisation d'un système thermodynamique requièrent la prise en compte de modèles permettant de décrire chaque phase constitutive du système. La qualité de l'optimisation réside dans le choix des modèles décrivant de manière cohérente la réalité physique de ces phases. Toutes les propriétés relatives à la cristallographie des phases étudiées, à leur sous-stœchiométrie potentielle ou à leur ordre éventuel sont des pré-requis indispensables afin de pouvoir associer à chacune des phases étudiées le modèle adéquat.

Par ailleurs, le choix de modèles déjà existants dans la littérature utilisés pour modéliser des diagrammes de phases binaires doit être effectué en considérant leur compatibilité en vue d'une extrapolation dans des systèmes d'ordre supérieur.

I.3 Les modèles thermodynamiques existants

I.3.1 La description des corps purs

Dans un premier temps, il est nécessaire de décrire les corps purs composant un système pris indépendamment les uns des autres. Le groupe scientifique SGTE (Scientific Groupe Thermodata Europe) et les travaux d'A.T. Dinsdale [172] ont largement contribué à l'établissement des données thermodynamiques relatives aux corps purs. Ces données sont référencées par rapport à l'enthalpie dans leur état stable de référence notée $H_i^{\text{SER}}(T_0)$, en fonction des différents états physiques de la matière (solide, liquide ou gaz). L'acronyme SER signifie Stable Element Reference et correspond à sa structure stable à $T = 298,15 \text{ K}$ et $P = 10^5 \text{ Pa}$.

L'équation 4.1 régit l'évolution de l'enthalpie libre d'un élément i sous la forme d'une phase φ :



$$G_i^\varphi - H_i^{SER}(T_0) = A + BT + CT \ln T + \sum_n D_n T^n \quad (\text{Eq. 4.1})$$

avec n un entier, souvent égal à -1, -7, -9, 2 ou 3.

Cette expression de l'enthalpie libre provient de l'intégration des fonctions $C_p(T)$ et $C_p(T)/T$, conduisant à l'établissement de $H(T)$ et $S(T)$ et par extension à $G(T)$.

$$C_p(T) = c + dT + eT^2 + fT^{-2} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

$$S(T) = b + c \ln(T) + dT + \frac{1}{2}eT^2 - \frac{1}{2}fT^{-2} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

$$H(T) = a + cT + \frac{1}{2}dT^2 + \frac{1}{3}eT^3 - fT^{-1} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

$$\begin{aligned} G(T) &= a + (c - b)T - cT \ln(T) - \frac{1}{2}dT^2 - \frac{1}{6}eT^3 - \frac{1}{2}fT^{-1} \\ &= A + BT + CT \ln T + \sum_n D_n T^n \end{aligned} \quad (\text{Eq. 4.5})$$

A cette équation, des contributions liées à la pression [173] et aux effets magnétiques [174] peuvent venir s'ajouter selon le système étudié et la disponibilité des informations. Les différentes phases du système sont décrites à partir des corps purs. Toutefois, la structure de la phase φ nécessite de décrire les corps purs dans la même structure que la phase où ceux-ci sont bien souvent métastables. La différence $G_i^\varphi - G_i^{SER}$, où i est un corps pur, est communément appelée énergie de stabilité de réseau (lattice stability).

I.3.2 Les composés stœchiométriques

Les composés définis présentent la particularité de ne dépendre que de la température. L'expression de l'enthalpie libre des composés définis se simplifie d'autant qu'il est possible de faire appel à l'hypothèse de Kopp-Neumann décrivant la capacité calorifique d'un composé défini comme la somme pondérée des capacités calorifiques des éléments purs constitutifs :

$$C_{p_{comp. st}} = \sum_i x_i C_{p_i} \quad (\text{Eq. 4.6})$$

Par cette hypothèse, il est possible de définir l'enthalpie libre du composé stœchiométrique tel que :

$${}^0G_{comp. st}(T) - {}^0H_{comp. st}^{SER}(298,15K) = a + bT + \sum_i x_i G_i^{SER}(T) \quad (\text{Eq. 4.7})$$

avec

$${}^0H_{comp. st}^{SER}(298,15K) = \sum_i x_i {}^0H_i^{SER}(298,15K) \quad (\text{Eq. 4.8})$$

Dans ces expressions, a représente l'enthalpie de formation du composé stœchiométrique, et b l'entropie de formation.

I.3.3 Description des solutions

I.3.3.1 Les solutions de substitution désordonnées

Ce modèle thermodynamique se base sur un formalisme en sous-réseaux pour décrire l'énergie de Gibbs des différentes phases. Comme en atteste l'équation 4.9, il est possible de séparer l'énergie de Gibbs du mélange en trois contributions distinctes.

$$G = G^{ref} + G_{mix}^{ideal} + G_{mix}^{ex} \quad (\text{Eq. 4.9})$$

G^{ref} (Eq. 4.10) correspond à la contribution de l'énergie libre de Gibbs de référence. Elle est associée à la somme des enthalpies libres de corps purs pondérées par leurs fractions molaires :

$$G^{ref} = \sum_i x_i (G_i^0(T) - H_i^{0 SER}(T_0)) \quad (\text{Eq. 4.10})$$

G_{mix}^{ideal} est la contribution liée au mélange idéal et peut être décrite suivant la relation 4.11. Elle est liée à l'entropie configurationnelle d'un mélange aléatoire de deux (ou plusieurs) éléments appelé mélange idéal :

$$G_{mix}^{ideal} = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (\text{Eq. 4.11})$$

où x_i est la fraction molaire de constituant i .

G_{mix}^{ex} est la contribution liée aux interactions entre les différents composés. Ce dernier terme, décrit par le formalisme de Redlich-Kister [175], est appelé énergie d'excès du mélange :

$$G_{mix}^{ex} = x_i x_j \sum_n {}^nL_{i,j} (x_i - x_j)^n \quad (\text{Eq. 4.12})$$



où ${}^nL_{i,j}$ est appelé paramètre d'interaction d'ordre n entre les constituants i et j du mélange. Il est dépendant de la température et prend également la forme d'un polynôme où ${}^na_{i,j}$ et ${}^nb_{i,j}$ sont des variables ajustables lors de l'optimisation des données :

$${}^nL_{i,j} = {}^na_{i,j} + {}^nb_{i,j}T \quad (\text{Eq. 4.13})$$

Un terme d'interaction positif correspond à une répulsion des atomes de natures différentes (ou à regrouper les atomes de même nature). Cela peut conduire dans certaines circonstances à des lacunes de miscibilité. Un terme d'interaction nul traduira un caractère aléatoire de la solution (aucune interaction entre les atomes constitutifs), tandis qu'un terme d'interaction négatif traduira une tendance attractive entre atomes de natures différentes. Dans ce cas précis, une mise en ordre à courte distance s'établit, chaque atome ayant tendance à s'entourer de l'autre. La Figure 70 représente les contributions des différents ordres de paramètres d'interaction sur l'enthalpie de mélange dans la solution A-B.

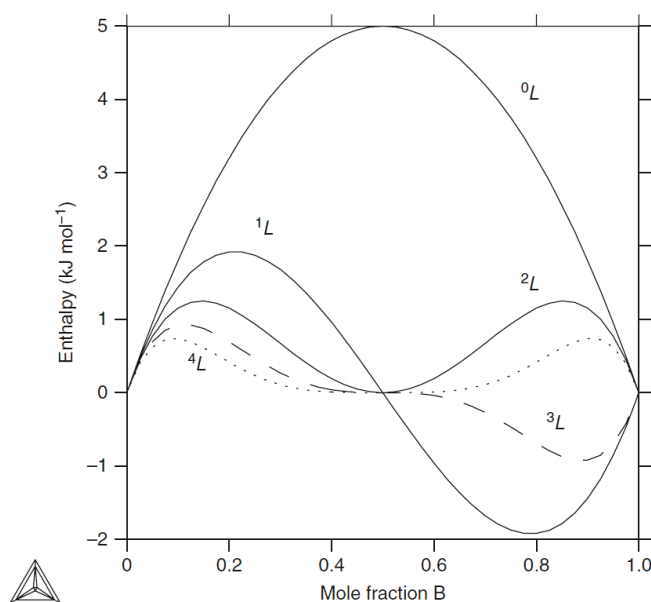


Figure 70 : Représentation des contributions des cinq premiers ordres d'interaction sur l'enthalpie de mélange.

La Figure 71 rassemble quelques cas typiques de variations des paramètres d'interaction ${}^0L_{i,j}^{Liquide}$ et ${}^0L_{i,j}^{Solide}$ et l'impact de ce jeu de paramètres sur le diagramme de phases. Lorsque le paramètre d'interaction prend une valeur négative, la phase concernée aura tendance à se stabiliser. Réciproquement, lorsque celui-ci prend une valeur positive, la phase concernée est déstabilisée. Dans le cas de solutions idéales, le paramètre d'interaction prend une valeur nulle.

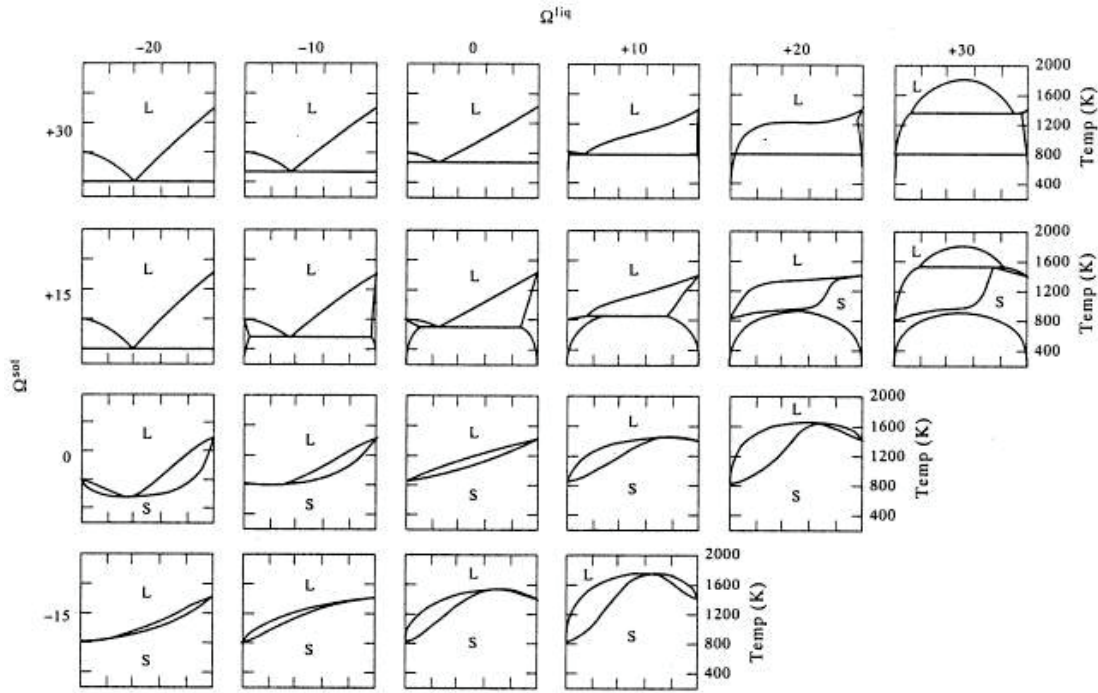


Figure 71 : Impact des paramètres d'interaction réguliers ${}^0L_{i,j}^{Liquide}$ (Ω^{liq} en abscisses) et ${}^0L_{i,j}^{Solide}$ (Ω^{sol} en ordonnées) sur l'allure des diagrammes de phase (reproduit du livre de Lukas et al. [176]).

En conclusion, le modèle de substitution est particulièrement adapté pour décrire des liquides où la mise en ordre autour d'une composition précise est peu probable, auquel cas d'autres modèles seront à appliquer comme le modèle de l'associé, le modèle quasi-chimique ou encore le modèle ionique.

I.3.3.2 La description des composés et solutions solides ordonnées

Les phases présentant un ordre à longue distance peuvent être décrites grâce au formalisme en sous-réseaux dit CEF (Compound Energy Formalism). Par ce modèle, les composés définis mais aussi l'écart à la stœchiométrie peuvent être traités. Un composé est ordonné lorsque les sites caractéristiques présentent des taux d'occupation différents. Ce formalisme fut décrit dans un premier temps par Hillert [177] et complété par la suite par les travaux de Sundman [178]. Généralement, celui-ci permet de décrire les solides cristallins mais peut être étendu au cas des liquides ioniques. Afin d'utiliser ce type de modèle, il est nécessaire de définir la fraction de sites occupés par l'espèce i (atomes, molécules, ions) dans le sous réseau s par l'équation suivante:

$$y_i^s = \frac{n_i^s}{N^s} \quad (\text{Eq. 4.14})$$

où n_i^s est le nombre d'atomes du constituant i dans le sous réseau s et N^s est le nombre total de sites du sous-réseau.

Les composés réels étant constitués de défauts cristallins, ce modèle peut tenir compte des lacunes présentes sur le sous-réseau. L'équation (4.14) devient alors :

$$y_i^s = \frac{n_i^s}{n_{Va}^s + \sum_s (1 - y_{Va}^s)} \quad (\text{Eq. 4.15})$$

avec n_{Va}^s le nombre de lacunes du sous-réseau s .

La fraction molaire est reliée au taux d'occupation des différents sites par l'équation suivante :

$$x_i = \frac{\sum_s N^s y_i^s}{\sum_s N^s (1 - y_{Va}^s)} \quad (\text{Eq. 4.16})$$

Selon ce formalisme, la structure de la phase ϕ étudiée peut être représentée simplement par la formule $(A, B)_k (D, E)_l$ où A et B prennent position au sein du premier sous-réseau et D et E sur le second. Les coefficients k et l représentent les coefficients stœchiométriques et une mole de cette phase contient $k+l$ moles de ces atomes. L'équation (4.10) présentée précédemment permet de décrire l'enthalpie libre de la phase ϕ selon ce formalisme.

L'enthalpie libre de référence prend la forme suivante :

$$G^{ref} = \sum_{end} G_{end}^{\phi} \prod y_i^s \quad (\text{Eq. 4.17})$$

avec $G_{end}^{\phi} = \Delta G_{end}^{\phi} + \sum_i n^s G_i^{sts}$ représentant l'enthalpie libre de formation de chaque composé stœchiométrique réel ou fictif définissant les limites de composition (end-member) dépendant des constituants présents sur chaque sous-réseau et G_i^{sts} étant l'énergie de Gibbs du constituant i dans son état standard de référence.

Le terme d'entropie lié au mélange idéal s'écrit :

$$G_{mix}^{ideal} = RT \sum \sum n^s y_i^s \ln y_i^s \quad (\text{Eq. 4.18})$$

Enfin, le terme d'énergie d'excès devient :

$$G_{mix}^{ex} = \sum_{ex} \prod y_i^s \sum_{v=0}^v L_{ex}^{\phi} (y_i^s - y_j^s)^v \quad (\text{Eq. 4.19})$$

I.3.3.3 Le modèle associé

La forme idéale du modèle associé est utilisée pour décrire les mélanges gazeux mais également les liquides présentant un ordre à courte distance autour de compositions spécifiques (celles des associés). Le terme « associé » désigne un composé fictif (pour les besoins de la modélisation) ou réel, d'une durée de vie variable, pouvant se former au sein de la phase condensée. Les propriétés thermodynamiques du liquide dépendent de l'énergie de formation des associés plutôt que des interactions entre les différents constituants. En conséquence, le diagramme représentant l'évolution de l'enthalpie de mélange sera caractérisé par un angle pointu au niveau de la composition critique de l'associé.

Dans le cas d'un système binaire A-B, on considère par exemple la formation d'un associé de formule A_iB_j dans la phase liquide. Ce liquide contient par conséquent n_{A1} et n_{B1} nombres de moles d'espèces A et B sous forme libre en équilibre avec $n_{A_iB_j}$ le nombre de moles de l'associé A_iB_j .

L'énergie de Gibbs d'excès prend la forme générale :

$$G_{mix}^{ex} = G^{ass} + G^{reg} \text{ (Eq. 4.20)}$$

avec G^{ass} l'énergie de Gibbs due à la formation de l'associé définie telle que :

$$G^{ass} = n_{A_iB_j} G_{A_iB_j}^0 \text{ (Eq. 4.21)}$$

où $G_{A_iB_j}^0$ est l'énergie de Gibbs correspondant à la formation d'une mole de l'associé. Par ailleurs, le terme G^{reg} correspond à la contribution des interactions entre les composants A et B non seulement entre eux mais également avec l'associé.

$$G^{reg} = G_{A,B}^{reg} \frac{n_{A1}n_{B1}}{n} + G_{A,A_iB_j}^{reg} \frac{n_{A1}n_{A_iB_j}}{n} + G_{B,A_iB_j}^{reg} \frac{n_{B1}n_{A_iB_j}}{n} \text{ (Eq. 4.22)}$$

où $n = n_{A1} + n_{B1} + n_{A_iB_j}$.

Comparativement avec les autres modèles existants, le principal avantage du modèle associé réside dans le fait que la stratégie d'optimisation des différents paramètres est simplifiée. Par ailleurs, il est également possible d'étendre ce modèle à un système multi-constitué en prenant en compte des associés d'ordre ternaire ou quaternaire. En revanche,



l'existence de ces espèces reste difficilement justifiable d'un point de vue physique et cette observation constitue une des limites de ce modèle. De plus, l'utilisation de ce modèle requiert une connaissance approfondie des espèces constitutives du liquide et de l'identification de la composition exacte de l'associé.

I.3.3.4 Les modèles ioniques

Ce type de modèle permet de décrire les liquides ioniques. Son utilisation a également trouvé des applications pour décrire des solutions solides complexes. Dans l'ouvrage écrit par N. Saunders et A.P. Miodownik [179], quatre types de modèles ioniques sont décrits exhaustivement. Le but de cette partie n'est pas de présenter l'intégralité des modèles thermodynamiques existants mais seulement ceux utilisés dans la littérature pour établir les différents diagrammes de phases composant les systèmes étudiés. Le modèle ionique en sous-réseaux est basé sur la séparation en deux sous-réseaux distincts, l'un composé d'anions, l'autre de cations d'un cristal. L'entropie du système dépend des taux d'occupation anioniques et cationiques sur leur sous-réseau respectif. Lorsque la valence des cations est identique à celle des anions, l'électroneutralité du système est respectée. La situation se complique lorsque les deux états de valence ne sont plus identiques. Chaque sous-réseau peut également accueillir plusieurs cations ou anions de valences identiques ou différentes que l'on note sous la forme : $(I^{+i}, J^{+j}...)(M^{-m}, N^{-n}...)$. Les fractions équivalentes pour chaque sous-réseau s'écrivent alors :

$$f_I = \frac{iy_I^1}{\sum_I iy_I^1} \text{ ou } f_M = \frac{my_M^2}{\sum_M my_M^2} \quad (\text{Eq. 4.23})$$

où i et m sont les valences respectives du cation I et de l'anion M . Ces deux fractions remplacent les fractions de sites dans l'expression de l'enthalpie libre de référence ainsi que dans le terme d'excès. L'expression de l'enthalpie libre de mélange proposé par Pelton et Blander [180] prend la forme suivante :

$$\frac{G_{mix}^{ideal}}{RT} = \left(\frac{1}{\sum_I iy_I^1} \right) (\sum_I y_I^1 \log_e y_I^1) + \left(\frac{1}{\sum_M my_M^2} \right) (\sum_M y_M^2 \log_e y_M^2) \quad (\text{Eq. 4.24})$$

Cette approche est adaptée à des systèmes ne comprenant pas d'éléments neutres et disposant de bases de données déjà établies, fournissant les activités dans les liquides composés de plusieurs constituants. Hillert et *al.* [181] proposèrent une extension du modèle



en sous-réseau connu sous le nom de modèle ionique en deux sous-réseaux pour les phases condensées afin de pouvoir modéliser les liquides (ou les solutions solides) présentant des cations et des anions de valences différentes. Comme dans le cas précédent, les fractions de chaque constituant sont considérées comme des variables de la composition. Ce modèle incorpore la notion de lacunes au sein du sous-réseau anionique permettant de respecter l'électroneutralité du système, ainsi que des espèces neutres de manière à s'éloigner de la stœchiométrie et d'obtenir un élément à fort caractère électropositif. La formule décrivant les deux sous-réseaux selon ce modèle est la suivante : $(C_i^{+v_i})_P (A_j^{-v_j}, V_a, B_k^0)_Q$ où C représente les cations, A les anions, Va les lacunes et B les espèces neutres. L'enthalpie libre de Gibbs pour ce modèle est donnée par l'équation suivante :

$$G_m = \sum_i \sum_j y_{C_i} y_{A_j} G_{C_i:A_j}^0 + Q y_{V_a} \sum_i y_{C_i} G_{C_i}^0 + Q \sum_k y_{B_k} G_{B_k}^0 + RT \left(P \sum_i y_{C_i} \log_e y_{C_i} + \right. \\ \left. Q \left(\sum_j y_{A_j} \log_e y_{A_j} + y_{V_a} \log_e y_{V_a} + \sum_k y_{B_k} \log_e y_{B_k} \right) \right) + \sum_{i_1} \sum_{i_2} \sum_j y_{i_1} y_{i_2} y_j L_{i_1 i_2 : j} + \\ \sum_{i_1} \sum_{i_2} y_{i_1} y_{i_2} y_{V_a}^2 L_{i_1 i_2 : V_a} + \sum_i \sum_{j_1} \sum_{j_2} y_i y_{j_1} y_{j_2} L_{i : j_1 j_2} + \sum_i \sum_j y_i y_j y_{V_a} L_{i i : V_a} + \\ \sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k L_{i : j k} + \sum_i \sum_k y_i y_{V_a} L_{i : V_a k} + \sum_{k_1} \sum_{k_2} y_{k_1} y_{k_2} L_{k_1 k_2} \quad (\text{Eq. 4.25})$$

où $P = \sum_j v_j y_{A_j} + Q y_{V_a}$ et $Q = \sum_i v_i y_{C_i}$

avec $G_{C_i:A_j}^0$, l'enthalpie libre de formation pour (v_i+v_j) moles de phases condensées $C_i A_j$, $G_{C_i}^0$ et $G_{B_k}^0$ les enthalpies de formation respectives des phases condensées C_i et B_k . Les trois premiers termes correspondent à l'énergie de Gibbs dans l'état de référence. Les termes suivants dépendants du facteur RT correspondent à l'énergie mise en œuvre lors du mélange idéal. Enfin, les termes restants sont associés à l'énergie d'excès de Gibbs, comprenant de nombreux paramètres d'interactions entre les différents constituants.

I.4 La notation des structures cristallographiques

Il a été évoqué précédemment que la modélisation thermodynamique de diagrammes de phases requiert la connaissance de la cristallographie des phases présentes au sein du système étudié. En effet, le choix des modèles et des coefficients stœchiométriques appliqués sur chaque sous-réseau doit être en accord avec la réalité physique des phases décrites. La notation strukturbericht est une notation utilisée dans le domaine de la thermodynamique, rendant compte de la cristallographie de chaque composé ainsi que de l'ordre existant sur les



atomes constitutifs de la structure cristalline. Ce formalisme est constitué tout d'abord d'une lettre correspondant dans la majeure partie des cas, à la proportion d'atomes :

- A : un seul type d'atomes
- B : deux types d'atomes en proportions égales
- C : deux types d'atomes en proportions 2/1
- D : deux types d'atomes en proportions 3/1

A la lettre principale s'ajoute un nombre définissant l'ordre chimique au sein de chaque catégorie.

Dans certaines publications scientifiques, les différents composés sont décrits à partir des symboles de Pierson. Ce type de notation tient compte du système cristallin, du réseau de Bravais ainsi que du nombre d'atomes au sein de la maille élémentaire.

Les correspondances entre ces deux types de notation ainsi que les groupes d'espace associés aux différentes phases prises en compte, sur chacun des systèmes étudiés durant cette étude, sont compilées dans le Tableau 21.

Solutions solides et composés	Strukturbericht	Symboles de Pierson	Groupes d'espace	Prototypes
α -Zr(C,O), α -Ti(C,O), α -Hf(C,O)	HCP_A3	hP2	P6 ₃ /mmc (194)	Mg
β -Zr(C,O), β -Ti(C,O), β -Hf(C,O)	BCC_A2	cI2	Im-3m (229)	W
γ -ZrC, γ -TiC, γ -HfC	FCC_B1	cF8	Fm-3m (225)	NaCl
γ -ZrO ₂ , γ -HfO ₂	FCC_C1	cF12	Fm-3m (225)	CaF ₂
α -ZrO ₂ , α -HfO ₂	C43	mP12	P2 ₁ /c (14)	
β -ZrO ₂ , β -ZrO ₂	C4	tP6	P4 ₂ /nmc (137)	HgI ₂
TiO ₂ (rutile)	C4	tP6	P4 ₂ /mmm (136)	
γ -TiO _x	FCC_B1	cF8	Fm-3m (225)	NaCl
Graphite	HCP_A9	hP4	P6 ₃ /mmc (194)	

Tableau 21 : Correspondance entre les notations strukturberitch et Pierson des différentes phases constitutives des systèmes Me-O-C étudiées dans ce manuscrit.

1.5 Prévision thermodynamique des équilibres et représentation par le calcul d'un diagramme de phases

La prévision d'un diagramme de phase repose sur la minimisation de l'énergie de Gibbs du système considéré. Par conséquent, il est nécessaire de prendre en compte chaque phase constitutive et d'en minimiser la somme :

$$\sum_{i=1}^{n_p} n_i G_i^\varphi \text{ (Eq 4.26)}$$

où n_p représente le nombre total de phases du système, n_i est le nombre de moles de la phase φ dont l'énergie de Gibbs est G_i^φ .

Le logiciel Thermo-Calc [169] utilisé durant cette étude permet de réaliser des calculs d'équilibre dans un système par un procédé de minimisation d'énergie. En multipliant les calculs pour différentes compositions et températures, on réalise une cartographie d'équilibres thermodynamiques correspondant au diagramme de phases du système. Il est également possible de tracer des isoplèthes ou encore des fonctions thermodynamiques décrivant le système en fonction de diverses variables. Ces calculs permettent notamment de décrire les équilibres stables d'un système mais également les équilibres métastables.

L'avantage de cette méthode réside dans la visualisation de phénomènes difficilement observables par l'expérimentation (ex : conditions très élevées de température) reposant sur une extrapolation des données existantes.

A titre d'exemple, la Figure 72 illustre la correspondance entre les courbes d'énergies de Gibbs calculées à 2500 K et 3048 K en fonction de la fraction molaire de carbone avec le tracé du diagramme de phase C-Ti. En traçant les tangentes des courbes d'énergie de Gibbs présentant des minima, il est ainsi de déterminer la composition de chaque phase stable et *in fine* de tracer le diagramme de phases associé.

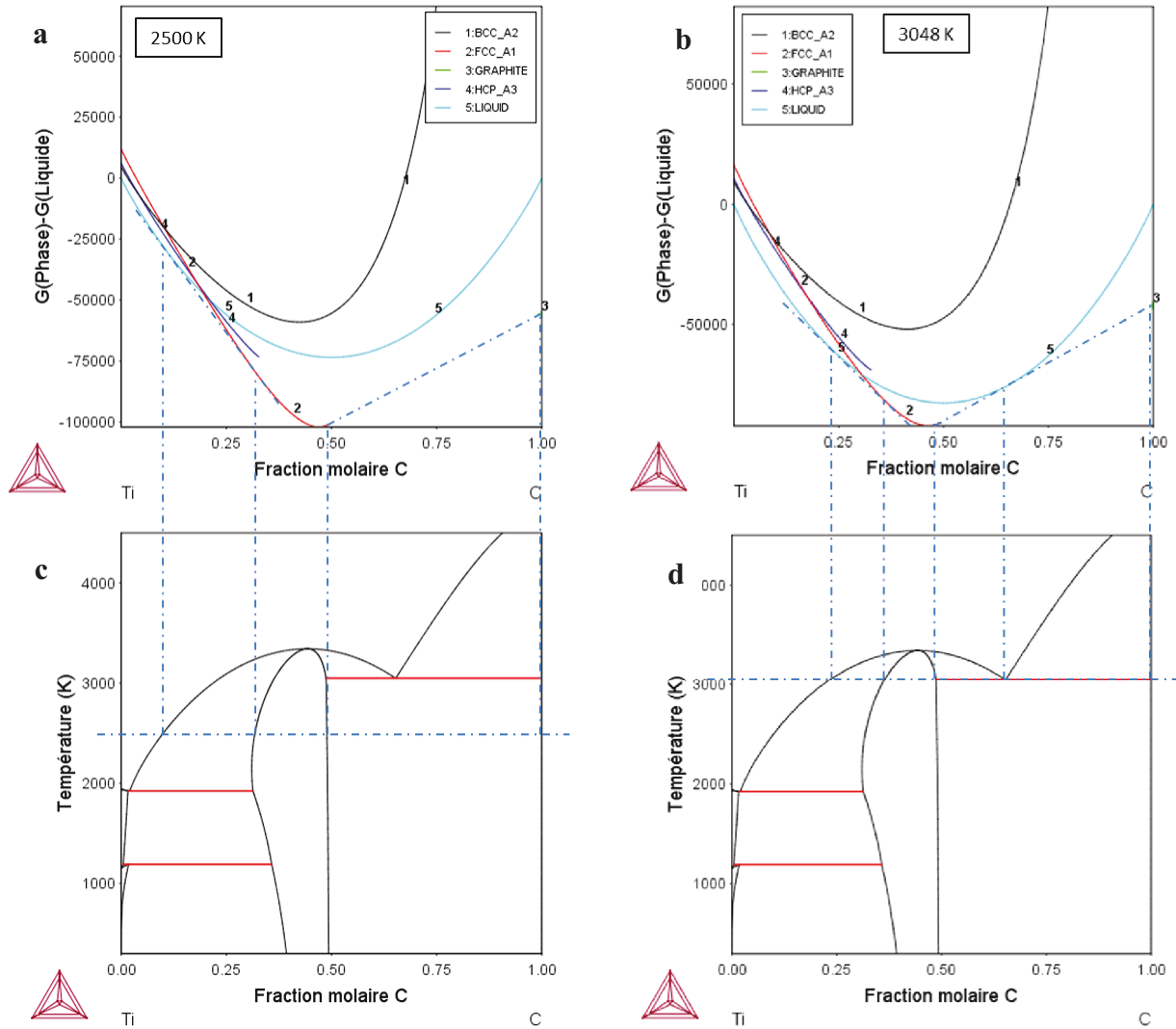


Figure 72 : Evolution des énergies de Gibbs en fonction de la fraction molaire de carbone de chaque phase constitutive du diagramme de phases C-Ti : a - à 2500 K, b - à 3048 K, Correspondance des fonctions de Gibbs avec le diagramme de phases C-Ti : c - à 2500 K, d - à 3048 K.

II Synthèse des études thermodynamiques menées dans la littérature sur les systèmes binaires O-M et C-M

II.1 Le système C-O-Zr

II.1.1 Le diagramme binaire C-Zr

Ce système binaire fut l'un des plus étudiés dans la littérature et a fait l'objet de nombreuses optimisations successives grâce à l'apport d'une multitude de données

expérimentales. Actuellement la meilleure description thermodynamique est proposée par Guillermet [182]. Ce diagramme binaire (Figure 73) est composé de cinq phases condensées.

Le zirconium métallique présente deux structures cristallographiques distinctes. A basse température, il se présente sous sa forme hexagonale pseudo-compacte (α -Zr) nommée par la suite HCP_A3. A la suite d'une transition martensitique, à haute température, celui-ci devient cubique centré (β -Zr) notée BCC_A2. Par ailleurs, ce diagramme est composé également de la structure γ de type NaCl du carbure sous-stœchiométrique en carbone ZrC_{1-x} (noté également FCC_B1), du carbone sous sa forme graphite et pour finir du liquide.

La description des différentes espèces gazeuses est extraite de la base de données SSUB 5 [167]. Les solutions solides précédemment citées, HCP_A3 et BCC_A2, sont dérivées des structures hexagonale compacte d'une part, et cubique centrée, d'autre part, d'atomes de zirconium possédant une faible fraction de sites octaédriques occupés par les atomes de carbone.

Dans le cas du composé sous-stœchiométrique $\gamma\text{-ZrC}_{1-x}$, la structure dérive d'un empilement cubique à faces centrées d'atomes de zirconium dont une importante fraction de sites octaédriques est occupé par les atomes de C. Basé sur le modèle de substitution en deux sous-réseaux (formalisme CEF), le zirconium occupe le premier sous réseau tandis que le second est partagé entre les atomes de carbone et des lacunes. Le modèle sélectionné s'écrit comme suit : $(\text{Zr})_1(\text{C},\text{Va})_t$ (où t représente le nombre de sites interstitiels par atomes métalliques).

L'enthalpie libre d'excès est décrite au travers du formalisme de Redlich-Kister [175]. La phase FCC_B1 présente une température de fusion congruente à 3700 K correspondant à une fraction molaire de carbone égale à 0,475. Par ailleurs, l'énergie de Gibbs du carbone sous sa forme graphite se base sur les travaux de Gustafson [183], repris par la suite par Dinsdale [172] lors de la compilation des données thermodynamiques nécessaires à la description des corps purs.

Enfin, la phase liquide est traitée par un modèle de substitution comportant une nouvelle fois un terme d'enthalpie libre d'excès exprimé par le formalisme de Redlich-Kister et présentant trois paramètres d'interaction binaire ; le premier étant une fonction linéaire de la température et les deux autres étant associés à des constantes.

Le Tableau 22 regroupe les différents modèles utilisés par Guillermet permettant d'optimiser le diagramme de phases C-Zr.

Phases	Modèles	Paramètres d'interaction
Liquide	Substitution: (Zr,C) ₁	${}^0L_{Zr,C}^{Liquide}$, ${}^1L_{Zr,C}^{Liquide}$, ${}^2L_{Zr,C}^{Liquide}$
γ FCC_B1	Interstitial CEF: (Zr) ₁ (C,Va) ₁	${}^0L_{Zr:C,Va}^{\gamma}$, ${}^1L_{Zr:C,Va}^{\gamma}$
β BCC_A2	Interstitial CEF: (Zr) ₁ (C,Va) ₃	${}^0L_{Zr:C,Va}^{\beta}$
α HCP_A3	Interstitial CEF: (Zr) ₁ (C,Va) _{0.5}	${}^0L_{Zr:C,Va}^{\alpha}$

Tableau 22 : Caractéristiques des modèles thermodynamiques utilisés par Guillermet et *al.* [182] lors de l'optimisation du diagramme binaire C-Zr.

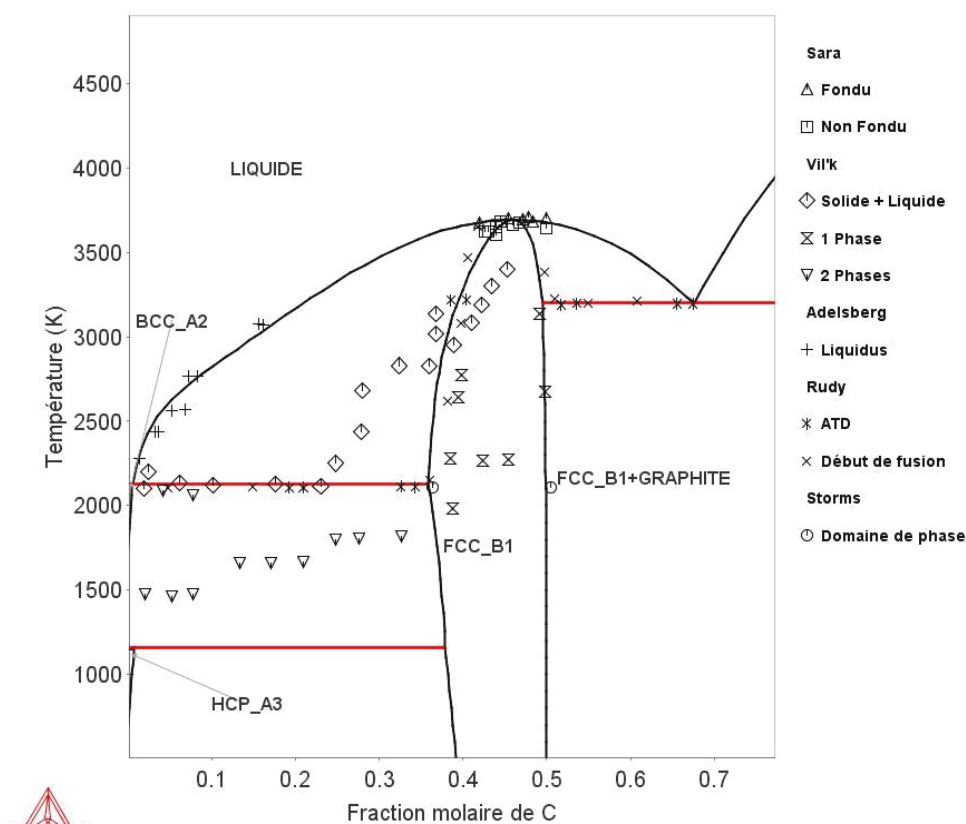


Figure 73 : Diagramme de phases binaire C-Zr modélisé par Guillermet et *al.* [182] et données diagrammatiques de la littérature [12,43,184–186].

Le Tableau 23 récapitule les caractéristiques des invariants du système C-Zr optimisé par Guillermet et *al.* [182].

Equilibres	Températures K (°C)	Compositions des phases (% at de C)		
Liquide ↔ FCC_B1	3694 (3421)	45,97	-	-
Liquide ↔ FCC_B1 + C	3200 (2927)	67,57	49,48	100
Liquide ↔ BCC_A2	2128 (1855)	0	0	
Liquide ↔ BCC_A2 + FCC_B1	2127 (1854)	0,60	0,53	35,91
BCC_A2 + FCC_B1 ↔ HCP_A3	1159 (886)	<0,01	37,91	0,73
BCC_A2 ↔ HCP_A3	1139 (866)	0	-	-

Tableau 23 : Caractéristiques des invariants du diagramme de phases binaire C-Zr [182].

II.1.2 Le diagramme binaire O-Zr

D'un intérêt majeur dans le domaine du nucléaire, le diagramme de phases binaire O-Zr a largement été étudié dans la littérature. Les phases condensées identifiées dans ce système sont le liquide, la phase FCC_C1-ZrO_{2-x}, mono-ZrO₂ (ou α -ZrO₂), tetra-ZrO₂ (ou β -ZrO₂), HCP_A3-Zr, BCC_A2-Zr. Ce diagramme a fait l'objet d'une première optimisation par Chevalier et *al.* [187] menant à l'établissement d'une première base de données thermodynamiques. Par la suite, ces mêmes auteurs ont affiné la description de la solubilité de l'oxygène au sein de la phase liquide [188] (Tableau 24).

Phases	Modèles	Paramètres d'interaction
Liquide	(O, ZrO ₂ , Zr) ₁	${}^0L_{\text{ZrO}_2,\text{Zr}}^{\text{Liquid}}$, ${}^1L_{\text{ZrO}_2,\text{Zr}}^{\text{Liquid}}$, ${}^2L_{\text{ZrO}_2,\text{Zr}}^{\text{Liquid}}$
γ FCC_C1	(Zr) ₁ (O,Va) ₂ (O,Va) ₁	${}^0L_{\text{Zr:O,Va:O}}^{\gamma}$, ${}^0L_{\text{Zr:O,Va:Va}}^{\gamma}$, ${}^1L_{\text{Zr:O,Va:Va}}^{\gamma}$, ${}^0L_{\text{Zr:O:O,Va}}^{\gamma}$, ${}^0L_{\text{Zr:Va:O,Va}}^{\gamma}$
β BCC_A2	(Zr) ₁ (O,Va) ₃	${}^0L_{\text{Zr:O,Va}}^{\beta}$
α HCP_A3	(Zr) ₁ (O,Va) _{0.5}	${}^0L_{\text{Zr:O,Va}}^{\alpha}$, ${}^1L_{\text{Zr:O,Va}}^{\alpha}$

Tableau 24 : Modèles thermodynamiques utilisés par Chevalier et *al.* [188]

Le travail le plus récent, mené sur ce système provient des travaux de Wang et *al.* [189] dont les différents modèles utilisés sont compilés dans le Tableau 25. Toutefois, la description de la phase BCC_A2 utilisée par ces auteurs n'est pas en adéquation avec la description de Guillermet établie durant l'étude du diagramme binaire C-Zr entraînant une incompatibilité de sous-réseau. A l'exception de Chevalier et *al.* [188], ces phases sont généralement décrites à partir d'un modèle ionique. Toutefois, ces derniers ont choisi de décrire la phase liquide à l'aide d'un modèle associé et la phase cubique de la zirconne à l'aide d'un modèle constitué de trois sous-réseaux. Le principal objectif de ce modèle n'est pas de

décrire la structure réelle du composé mais plutôt de permettre une description adéquate du diagramme de phases et modéliser une mise en ordre autour d'une composition précise dans le liquide.

Les caractéristiques des invariants extraites de la Figure 74 sont compilées dans le Tableau 26.

Equilibres	Températures K (°C)	Compositions des phases (% at. de O)		
L + HCP_A3 \leftrightarrow BCC_A2	2241 (1968)	9,85	9,99	19,0
L \leftrightarrow HCP_A3 + γ -ZrO ₂	2344 (2071)	31,0	40,2	61,7
γ -ZrO ₂ \leftrightarrow HCP_A3 + β -ZrO ₂	1799 (1526)	30,9	63,8	66,67
Liquide \leftrightarrow γ -ZrO ₂	3067 (2794)	65,76	-	-
Liquide \leftrightarrow HCP_A3	2402 (2129)	29,0	-	-
γ -ZrO ₂ \leftrightarrow β -ZrO ₂	2649 (2376)	66,67	-	-
β -ZrO ₂ \leftrightarrow α -ZrO ₂	1478 (1205)	66,67	-	-

Tableau 26 : Caractéristiques des invariants du diagramme O-Zr modélisé par Chevalier *et al.* [188].

Toutefois, les études expérimentales menées par réduction carbothermique (*cf.* Chapitre 3 partie 1.3.1) tendent à montrer que la solubilité de l'oxygène au sein de la phase oxycarbure de zirconium est limitée. Par conséquent, la prédominance du caractère covalent (ou métallique) de la liaison Zr-C prédomine sur le caractère ionique de la liaison Zr-O au sein de cette phase. En conséquence, les modélisations thermodynamiques reposant sur l'utilisation d'un modèle ionique pourraient décrire la réalité physique d'une partie des liaisons chimiques au sein de la solution solide. En revanche, l'incompatibilité de stoechiométries de sous-réseaux entre les descriptions d'une même phase constitue des deux systèmes binaires ne permet pas d'extrapoler ces données en vu du calcul du diagramme de phases ternaires C-O-Zr.

II.2 Le système C-Hf-O

II.2.1 Le diagramme binaire C-Hf

L'optimisation du diagramme binaire C-Hf réalisée par Bittermann et Rogl [199] est présentée en Figure 75. L'énergie de Gibbs du carbone sous sa forme graphite est décrite par un polynôme de la température dont les coefficients sont issus des travaux de Dinsdale [172]. La phase liquide a été décrite par un modèle de substitution. L'énergie de Gibbs de cette phase repose sur les enthalpies libres des constituants sous leur forme liquide que l'on retrouve dans la compilation de Dinsdale. Le terme d'excès pour cette phase liquide est traité à partir du formalisme de Redlich-Kister.

Au même titre que le carbure d'hafnium sous-stœchiométrique HfC_{1-x} (FCC_B1), la solubilité du carbone au sein des phases α -Hf (ou HCP_A3) et β -Hf (ou BCC_A2) est considérée comme interstitielle. En effet, l'énergie de Gibbs de ces trois phases est décrite à partir d'un formalisme en deux sous-réseaux distincts du modèle CEF. Le premier est occupé par les atomes d'hafnium métallique tandis que les atomes de carbone et les lacunes peuvent se substituer mutuellement sur le second. Ce type de description peut s'écrire sous la forme $(\text{Hf})_q(\text{C},\text{Va})_r$ où Va désigne les lacunes, q et r correspondant au nombre de sites sur chaque sous-réseau. Pour ces trois phases q est égal à 1 ; r est égal à 0,5 pour α -Hf, r = 3 pour β -Hf et 1 pour HfC_{1-x} .

Phases	Modèles	Paramètres d'interaction
Liquide	Substitution: $(\text{Hf},\text{C})_1$	${}^0L_{\text{C,Hf}}^{\text{Liquide}}$, ${}^1L_{\text{C,Hf}}^{\text{Liquide}}$, ${}^2L_{\text{C,Hf}}^{\text{Liquide}}$, ${}^3L_{\text{C,Hf}}^{\text{Liquide}}$
γ FCC-B1	Interstitial CEF: $(\text{Hf})_1(\text{C},\text{Va})_1$	${}^0L_{\text{Hf:C,Va}}^{\gamma}$, ${}^1L_{\text{Hf:C,Va}}^{\gamma}$
β BCC_A2	Interstitial CEF: $(\text{Hf})_1(\text{C},\text{Va})_3$	${}^0L_{\text{Hf:C,Va}}^{\beta}$
α HCP_A3	Interstitial CEF: $(\text{Hf})_1(\text{C},\text{Va})_{0.5}$	${}^0L_{\text{Hf:C,Va}}^{\alpha}$, ${}^1L_{\text{Hf:C,Va}}^{\alpha}$, ${}^2L_{\text{Hf:C,Va}}^{\alpha}$

Tableau 27 : Modèles thermodynamiques utilisés par Bittermann et Rogl [199].

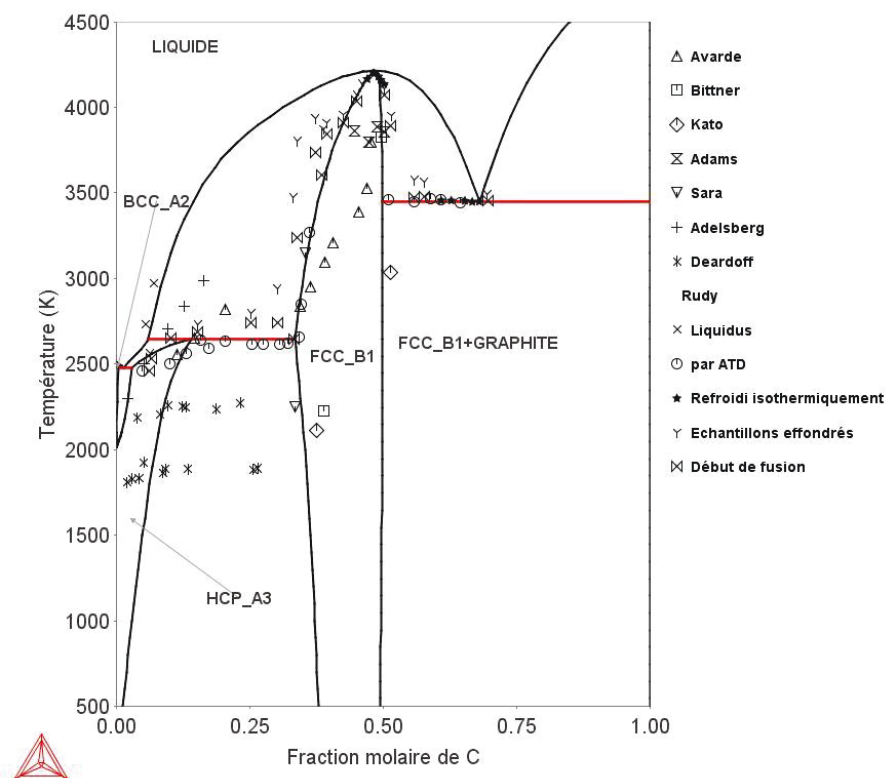


Figure 75 : Données diagrammatiques de la littérature [17,42,43,184,200–203] ajouté au diagramme de phases binaire C-Hf modélisé par Bittermann et Rogl [199].

Les caractéristiques des domaines invariants issus du diagramme de phase modélisé par Bittermann et Roggl sont présentées dans le Tableau 28.

Equilibres	Températures K (°C)	Compositions des phases (% at de C)		
Liquide \Leftrightarrow FCC_A1 + Graphite	3346 (3073)	68	49,9	100
Liquide + FCC_A1 \Leftrightarrow HCP_A3	2649 (2376)	6,02	33,5	14
Liquide \Leftrightarrow BCC_A2 + HCP_A3	2479 (2206)	1,37	0,50	2,93
BCC_A2 \Leftrightarrow HCP_A3	2016 (1743)	0	0	-
Liquide \Leftrightarrow FCC_A1	4215 (3942)	48,4	48,4	-
Liquide \Leftrightarrow BCC_A2	2506 (2233)	0	0	-

Tableau 28 : Caractéristiques des invariants du diagramme de phases C-Hf optimisé par Bitterman et Roggl [199].

II.2.2 Le diagramme binaire Hf-O

Le diagramme de phases récemment optimisé par Shin et *al.* [204] (Figure 76) présente de très grandes similitudes avec le diagramme binaire O-Zr présenté précédemment.

En effet, toutes phases condensées (HCP_A3, BCC_A2, FCC_C1, HfO₂-t, HfO₂-m) présentent des structures cristallines similaires à celles présentées dans le système composé de la zircone. Le modèle en sous réseaux est par conséquent utilisé pour décrire les phases HCP_A3 (Hf)₁(O,Va)_{0,5}, BCC_A2 (Hf)₁(O,Va)₃. Les trois variétés polymorphiques de l'hafnie sont décrites à partir de la base de SSUB [167]. Par souci de simplicité, ces auteurs ont volontairement considéré ces espèces comme des composés définis. Ce choix est toutefois discutable car la variété cubique de l'hafnie accepte une sous-stœchiométrie en oxygène qui devrait être traitée en toute rigueur par l'intermédiaire d'une solution solide. Par ailleurs, la phase liquide n'est pas décrite par l'intermédiaire d'un modèle associé comme dans le cas du système O-Zr présenté précédemment mais plutôt par l'intermédiaire d'un modèle ionique composé des ions Hf⁴⁺, O²⁻ et de lacunes sur le sous réseau des ions superoxydes.

Les différents paramètres d'interaction utilisés pour modéliser ce diagramme de phases sont compilés dans le Tableau 29.

Phases	Modèles	Paramètres d'interaction
BCC_A2	Interstitial CEF: (Hf) ₁ (O,Va) ₃	${}^0L_{\text{Hf:O,Va}}^{\beta}$
HCP_A3	Interstitial CEF: (Hf) ₁ (O,Va) _{0.5}	${}^0L_{\text{Hf:O,Va}}^{\alpha}$, ${}^1L_{\text{Hf:O,Va}}^{\alpha}$
Liquide	Ionique	${}^0L_{\text{Hf}^{+4}:\text{O}^{-2},\text{Va}}^{\text{Liquid}}$, ${}^1L_{\text{Hf}^{+4}:\text{O}^{-2},\text{Va}}^{\text{Liquid}}$, ${}^2L_{\text{Hf}^{+4}:\text{O}^{-2},\text{Va}}^{\text{Liquid}}$

Tableau 29 : Modèles thermodynamiques utilisés par Shin et *al.* [204] pour modéliser le diagramme de phases Hf-O.

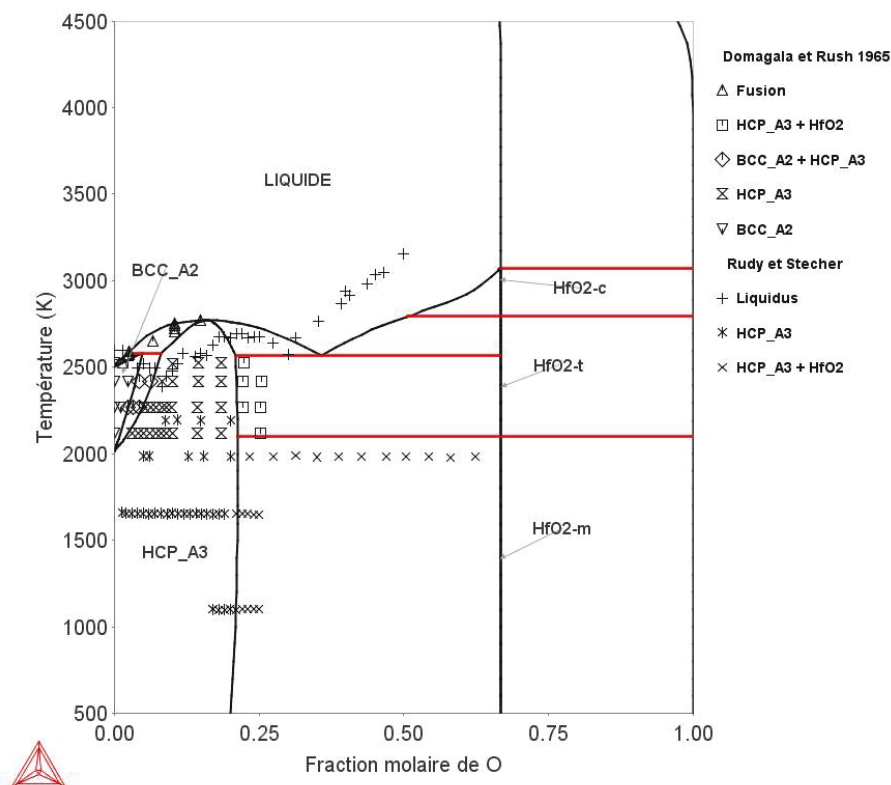


Figure 76 : Données diagrammatiques de la littérature [205,206] ajoutées au diagramme de phases binaire Hf-O optimisé par Shin et *al.* [204].

Les caractéristiques des invariants du système ainsi que les compositions en pourcentages atomiques d'oxygène sont présentés dans le Tableau 30.

Equilibres	Températures K (°C)	Compositions des phases (% at O)		
BCC_A2 ⇌ Liquide + HCP_A3	2583 (2310)	4,92	2,52	8,03
Liquide ⇌ HCP_A3 + FCC_C1	2565 (2292)	35,4	21,0	66,6
Liquide ⇌ HfO ₂ -c	3073 (2800)	-	-	-
Liquide ⇌ HCP_A3	2772 (2499)	15,9	15,9	

Tableau 30 : Caractéristiques des invariants du diagramme binaire Hf-O optimisé par Shin et *al.* [204].

II.3 Le système C-O-Ti

II.3.1 Le diagramme binaire C-Ti

Les travaux contemporains de Seifert et *al.* [207] et Jonsson [208] ont contribué à l'établissement des premières banques de données nécessaires pour modéliser le diagramme de phases binaire C-Ti. Ces deux études sont analogues et présentent de nombreuses similitudes notamment au niveau des données thermodynamiques exploitées (capacités calorifiques, enthalpies, chaleurs de réaction...). En revanche, la phase gazeuse n'est volontairement pas considérée par Seifert et *al.* [207]. Plus récemment, ce système a fait l'objet d'une nouvelle optimisation par Dumitrescu et *al.* [209] au cours de l'étude du système ternaire C-N-Ti représentée en Figures 77 et 78. La phase liquide est décrite à partir d'un modèle de substitution comportant un terme d'excès décrit à l'aide du formalisme de Redlich-Kister. Le carbone sous sa forme graphite est décrit à partir de la base de données des corps purs établie par Dinsdale [172].

Les trois autres phases condensées, à savoir les phases α -Ti (ou HCP_A3), β -Ti (ou BCC_A2) et γ -TiC_{1-x} (ou FCC_B1), sont toutes décrites à l'aide du formalisme CEF. En effet, la solubilité du carbone au sein de ces différentes phases est considérée comme interstitielle au sein des divers réseaux cristallins. Le premier sous-réseau est occupé par les atomes de titane tandis que le second est partagé entre les atomes de carbone et les sites laissés vacants se présentant sous forme de lacunes. Le modèle utilisé prend la forme (Ti)_q(C,Va)_r où Va désigne les lacunes et q et r le nombre de sites occupés au sein de chaque sous réseau.

Pour ces trois phases q est égal à 1 ; r est égal à 0,5 pour α -Ti, r = 3 pour β -Ti et 1 pour TiC_{1-x}.

Phases	Modèles	Paramètres d'interaction
Liquide	Substitution: (Ti,C) ₁	${}^0L_{\text{Ti,C}}^{\text{Liquide}}$
FCC_B1	Interstitiel CEF: (Ti) ₁ (C,Va) ₁	${}^0L_{\text{Ti:C,Va}}^{\gamma}, {}^1L_{\text{Ti:C,Va}}^{\gamma}$
BCC_A2	Interstitiel CEF: (Ti) ₁ (C,Va) ₃	${}^0L_{\text{Ti:C,Va}}^{\beta}$
HCP_A3	Interstitiel CEF: (Ti) ₁ (C,Va) _{0.5}	${}^0L_{\text{Ti:C,Va}}^{\alpha}$

Tableau 31 : Modèles thermodynamiques utilisés par Dumitrescu et *al.* [209] pour modéliser le diagramme binaire C-Ti.

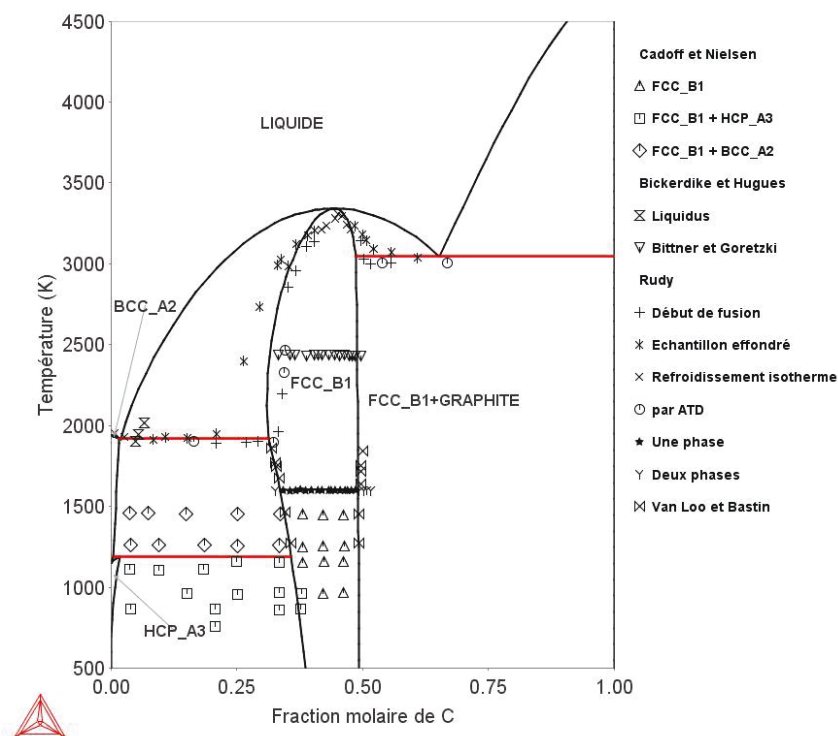


Figure 77 : Données expérimentales de la littérature [1,2,17,210,211] superposées au diagramme de phases binaire C-Ti optimisé par Dumitrescu et *al.* [209].

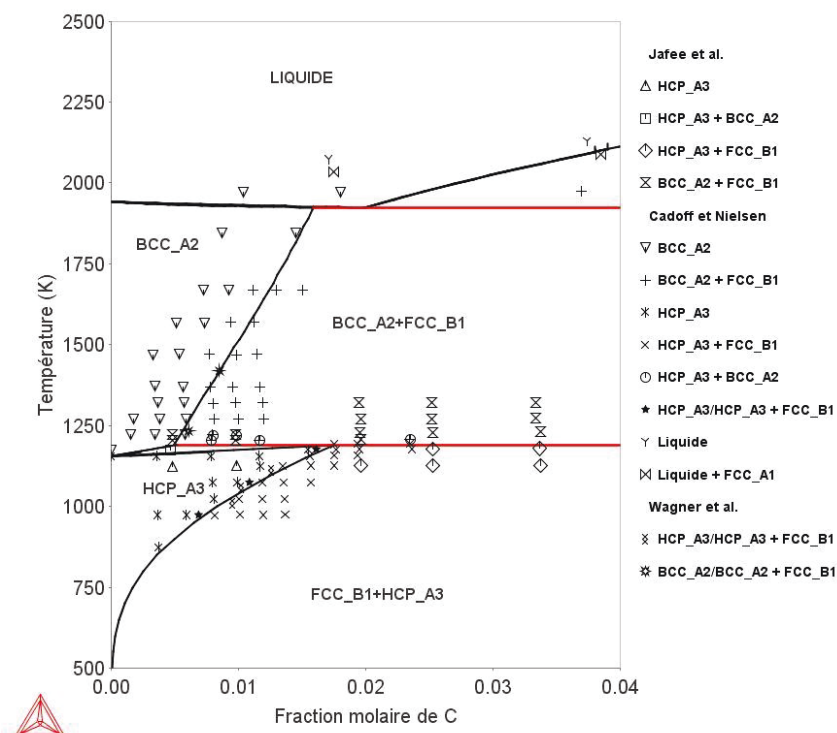


Figure 78 : Elargissement de la partie riche en titane du diagramme de phases C-Ti modélisé par Dumitrescu et *al.* [209] et comparaison avec les données expérimentales de la littérature [2,212,213].

Le Tableau 32 associé à ce diagramme récapitule les caractéristiques des invariants de ce système.

Equilibres	Températures K (°C)	Compositions des phases (% at de C)		
Liquide \Leftrightarrow FCC_B1 + Graphite	3048 (2775)	65,2	48,7	100
Liquide + FCC_B1 \Leftrightarrow HCP_A3	1924 (1651)	2,0	1,6	31,3
Liquide \Leftrightarrow BCC_A2 + HCP_A3	1191 (918)	1,7	35,8	0,5
BCC_A2 \Leftrightarrow HCP_A3	1161 (888)	0	0	-
Liquide \Leftrightarrow FCC_B1	3343 (3070)	44,31	44,31	-
Liquide \Leftrightarrow BCC_A2	1933 (1660)	0	0	-

Tableau 32 : Caractéristiques des invariants du diagramme binaire C-Ti modélisé par Dumitrescu et *al.* [209].

II.3.2 Le diagramme binaire O-Ti

Avant 1987, le diagramme binaire O-Ti fut l'objet de nombreuses études ne prenant pas en compte l'existence des phases de Magnéli [214–217] compilées par Murray et Wriedt [82]. Les principales différences entre ces optimisations concernent le choix des modèles thermodynamiques permettant de décrire la solution solide TiO_x cristallisant dans le système cubique à faces centrées ainsi que la phase liquide. Par la suite, ce système fut décrit dans son intégralité par Waldner et Eriksson [218] en incluant les phases dites de Magnéli ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$).

Plus récemment, l'adéquation entre les données expérimentales de la littérature et les optimisations menées par Cancarevic et *al.* [219] d'une part, et Hampl et *al.* [220] d'autre part, conduisent à la modélisation satisfaisante du diagramme O-Ti.

La totalité des phases condensées est décrite à l'aide du formalisme en sous-réseaux (CEF).

En effet, les phases α -Ti (HCP_A3) et β -Ti (BCC_A2) sont considérées comme des solutions solides pouvant dissoudre une petite quantité d'oxygène et sont décrites à l'aide d'un modèle en deux sous-réseaux distincts utilisant le formalisme CEF : $(\text{Ti})_1(\text{O},\text{Va})_u$. Le premier sous-réseau est occupé par les atomes de titane tandis que le second est partagé entre les atomes d'oxygène et les lacunes et u désigne le nombre de sites occupés sur ce dernier. Les atomes d'oxygène occupent les sites octaédriques du réseau hexagonal compact de titane. Cependant, le long de l'axe cristallographique c , il est fort peu probable que deux sites

octaédriques voisins soient occupés simultanément par des atomes d'oxygène. Par conséquent, une valeur de u égale à $\frac{1}{2}$ semble la valeur permettant de décrire la solubilité maximale de l'oxygène au sein de la phase α -Ti. Cancarevic et *al.* [219] ont volontairement choisi une valeur de u égale à 1 afin de décrire la phase β -Ti. L'argument justifiant ce choix délibéré provient du fait que les atomes d'oxygène ne peuvent occuper simultanément les trois sites octaédriques entourant chaque atome de titane. De manière opposé et en accord avec les données de la littérature précédemment établie, Hampl et *al.* [220] préfèrent une valeur de u égale à 3.

Les travaux précédents à ceux de Cancarevic et *al.* et ceux de Hampl et *al.* ont décrit la phase liquide soit en utilisant un modèle de solution de substitution [215], soit un modèle ionique [217,218]. Toutefois, Fischer et *al.* [216] ont utilisé un modèle associé constitué de trois espèces (Ti, TiO₂, O). Cette idée fut ensuite reprise et étendue à cinq espèces par Cancarevic et *al.* [219] (Ti, TiO, TiO_{1,5}, TiO₂, O). Il est à noter qu'Hampl et *al.* [220] ont également utilisé ce modèle associé pour décrire la phase liquide.

La phase gazeuse est décrite par Cancarevic et *al.* et Hampl et *al.* de manière identique comme étant un mélange idéal des phases Ti, TiO, TiO₂, O, O₂ et O₃.

Par ailleurs, la description de la majeure partie des phases de Magnéli est reprise de la base de données SGTE ainsi que des travaux de Waldner et Eriksson [218] à l'exception des composés Ti₄O₇, Ti₅O₉ et Ti₇O₁₃ qui ont fait l'objet de nouvelles optimisations par Cancarevic et *al.* [219], et de Ti₃O₂ et α -TiO par Hampl et *al.* [220]. Ces optimisations ne modifient pas l'allure générale du diagramme de phases. Toutefois, certaines limites de domaines se révèlent légèrement déplacées.

Ces deux études s'accordent sur le modèle en sous-réseau utilisé pour décrire la phase sous-stœchiométrique TiO_{2-x}. La principale différence intervient au niveau des espèces cationiques considérées. En effet, Cancarevic et *al.* [219] considèrent que le titane peut présenter soit une valence +IV soit une valence +III et la phase est décrite telle que : (Ti⁴⁺, Ti³⁺)₁(O²⁻, Va)₂. En revanche, Hampl et *al.* [220] préfèrent considérer des lacunes anioniques chargées pour respecter l'électroneutralité plutôt qu'une valence +III des cations titane.

La différence majeure entre ces études [219,220] réside dans la description du monoxyde de titane sous-stœchiométrique en oxygène (TiO_x). Cancarevic et *al.* [219] préfèrent le modèle utilisé par Lee et *al.* [217] basé sur le formalisme CEF. Ce modèle prend la forme $(\text{Ti}^{2+}, \text{Ti}^{3+}, \text{Va})_1(\text{Ti}, \text{Va})_1(\text{O}^{2-})_1$. Il est à noter l'absence de lacunes anioniques sur le troisième sous réseau. Suite à une communication privée avec B. Sundman, Hampl et *al.* [220] ont adopté le modèle Halite $(\text{Ti}, \text{Ti}^{2+}, \text{Ti}^{3+}, \text{Va})_1(\text{O}^{2-}, \text{Va})_1$ pour décrire la phase TiO_x . Cette description apparaît en bonne adéquation avec la réalité physique des liaisons chimiques. En effet, il permet de prendre en compte le caractère ionique mais également covalent des liaisons Ti-O et Ti-C au sein de la solution solide.

Les différents paramètres d'interaction utilisés par Cancarevic et *al.* [219] et Hampl et *al.* [220] pour modéliser le diagramme de phase O-Ti sont compilés respectivement dans les Tableaux 33 et 34.

Phases	Modèles	Paramètres d'interaction			
Liquide	Ti, TiO, $\text{TiO}_{3/2}$, TiO_2 , O	${}^0L_{\text{Ti,TiO}}^{\text{Liquide}}$	${}^1L_{\text{Ti,TiO}}^{\text{Liquide}}$	${}^0L_{\text{Ti3/2,TiO}_2}^{\text{Liquide}}$	${}^1L_{\text{Ti3/2,TiO}_2}^{\text{Liquide}}$
Rutile	$(\text{Ti}^{4+}, \text{Ti}^{3+})_1(\text{O}^{2-}, \text{Va})_2$	-			
BCC_A2	$(\text{Ti})_1(\text{O}, \text{Va})_1$	${}^0L_{\text{Ti:O,Va}}^{\beta}$			
HCP_A3	$(\text{Ti})_1(\text{O}, \text{Va})_{0.5}$	${}^0L_{\text{Ti:O,Va}}^{\alpha}$			
TiO_x	$(\text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^{2+}, \text{Va})_1(\text{Ti}, \text{Va})_1(\text{O}^{2-})_1$	${}^0L_{\text{Ti}^{2+}:\text{Ti}, \text{Va}; \text{O}^{2-}}^{\text{TiO}_x}$			

Tableau 33 : Paramètres d'interaction utilisés lors de l'optimisation du diagramme binaire O-Ti par Cancarevic et *al.* [219].

Phases	Modèles	Paramètres d'interaction			
Liquide	Ti, TiO, $\text{TiO}_{3/2}$, TiO_2 , O	${}^0L_{\text{Ti,TiO}}^{\text{Liquide}}$	${}^1L_{\text{Ti,TiO}}^{\text{Liquide}}$	${}^0L_{\text{Ti3/2,TiO}_2}^{\text{Liquide}}$	${}^1L_{\text{Ti3/2,TiO}_2}^{\text{Liquide}}$
Rutile	$(\text{Ti}^{4+})_1(\text{O}^{2-}, \text{Va})_2$	${}^0L_{\text{Ti}^{4+}:\text{O}^{2-}, \text{Va}^{2-}}^{\text{Rutile}}$, ${}^1L_{\text{Ti}^{4+}:\text{O}^{2-}, \text{Va}^{2-}}^{\text{Rutile}}$			
BCC_A2	$(\text{Ti})_1(\text{O}, \text{Va})_3$	${}^0L_{\text{Ti:O,Va}}^{\beta}$			
HCP_A3	$(\text{Ti})_1(\text{O}, \text{Va})_{0.5}$	${}^0L_{\text{Ti:O,Va}}^{\alpha}$			
TiO_x	Halite	${}^0L_{\text{Ti}, \text{Ti}^{2+}:\text{O}^{2-}}^{\text{TiO}_x}$	${}^0L_{\text{Ti}^{2+}:\text{Va}, \text{O}^{2-}}^{\text{TiO}_x}$	${}^0L_{\text{Ti}^{3+}, \text{Va}; \text{O}^{2-}}^{\text{TiO}_x}$	
	$(\text{Ti}, \text{Ti}^{2+}, \text{Ti}^{3+}, \text{Va})_1(\text{O}^{2-}, \text{Va})_1$	${}^0L_{\text{Ti}^{3+}:\text{Va}, \text{O}^{2-}}^{\text{TiO}_x}$	${}^0L_{\text{Ti}, \text{Va}; \text{Va}}^{\text{TiO}_x}$		

Tableau 34 : Paramètres d'interaction utilisés lors de l'optimisation du diagramme binaire O-Ti par Hampl et *al.* [220].



Les différentes caractéristiques des invariants du système sont compilées dans le Tableau 35.

Equilibres	Températures K (°C)	Compositions des phases (% at. de O)		
Liquide \Leftrightarrow Rutile	2135 (1862)	66,62	66,62	-
Liquide \Leftrightarrow Ti ₂ O ₃	2112 (1839)	60	60	-
Liquide \Leftrightarrow Ti ₃ O ₅	2048 (1775)	62,5	62,5	-
Liquide \Leftrightarrow Ti ₂ O ₃ + Ti ₃ O ₅	2040 (1767)	61,98	60	62,5
Ti ₄ O ₇ \Leftrightarrow Ti ₃ O ₅ + Ti ₅ O ₉	1940 (1667)	63,94	62,50	64,39
Liquide \Leftrightarrow TiO _x + Ti ₂ O ₃	1992 (1719)	55,87	55,30	60
BCC_A2 \Leftrightarrow Liquide + HCP_A3	2003 (1730)	7,98	6,05	14,34
α TiO \Leftrightarrow TiO _x + HCP_A3	1212 (939)	50	50,28	33,33
Liquide \Leftrightarrow Ti ₃ O ₅ + Ti ₅ O ₉	1948 (1675)	64,01	62,5	64,29
Ti ₃ O ₅ \Leftrightarrow Ti ₂ O ₃ + Ti ₄ O ₇	778 (505)	62,50	60	63,94
TiO _x \Leftrightarrow Liquide + HCP_A3	2042 (1769)	39,79	44,87	33,07
TiO _x \Leftrightarrow α TiO + Ti ₂ O ₃	733 (460)	54,11	50	60
Ti ₃ O ₂ \Leftrightarrow HCP_A3 + α TiO	1190 (917)	40	33,33	50

Tableau 35 : Caractéristiques des invariants dans le diagramme optimisé par Cancarevic et *al.* [219]

III Extrapolation des systèmes binaires dans un système ternaire

III.1 Démarche scientifique

La modélisation d'un diagramme de phases ternaire repose sur une parfaite connaissance de chaque diagramme de phases binaire constitutif du système étudié. L'abondance de diagrammes binaires existants dans la littérature pour un même système requiert une analyse fine des données et des modèles utilisés. En effet, il est primordial que le diagramme binaire modélisé soit en bon accord avec les données thermodynamiques et diagrammatiques obtenues expérimentalement. Par ailleurs, la modélisation d'un diagramme de phases ternaire nécessite une parfaite compatibilité entre les différents modèles thermodynamiques utilisés pour décrire chacune des phases constitutives des systèmes binaires associés et des solutions ternaires. L'extrapolation des modèles binaires dans un système ternaire ne conduit pas nécessairement à la modélisation d'un diagramme ternaire présentant chacune des phases observées expérimentalement. Par conséquent, la prise en compte de paramètres d'interaction spécifiques est nécessaire pour modéliser correctement le

diagramme de phases ternaire. Par ailleurs, la possibilité de formation de composés ternaires doit, le cas échéant, être pris en compte.

III.2 Procédure d'optimisation

La procédure d'optimisation repose sur l'utilisation du module PARROT du logiciel Thermo-Calc. Les fonctions, paramètres et variables sont injectés dans le module PARROT *via* un fichier macro que l'on appelle traditionnellement « setup file ». Cette étape d'optimisation est réalisée de manière itérative en se basant sur les données recueillies expérimentalement. L'analyse de la pertinence des résultats expérimentaux permet d'attribuer un poids identique ou différent à chacune des données expérimentales et de sélectionner celles à utiliser en fonction de la variable à optimiser.

III.3 Modélisation du système ternaire C-O-Zr

La compilation des informations sur les différentes modélisations des systèmes C-Zr et O-Zr a permis de dégager des modèles compatibles pour la description du système ternaire C-O-Zr. Les modèles employés par Guillermet [182] pour C-Zr sont les plus communément utilisés (modèle CEF pour les solutions solides, de substitution pour la description du liquide).

La diversité des modèles utilisés dans la littérature pour modéliser le diagramme binaire O-Zr implique l'éviction de certains travaux dont le choix de modèles a conduit à des incompatibilités de stœchiométrie de sous-réseau [190,239].

Bien souvent, l'utilisation de modèles très spécifiques à un système ne permet pas l'extrapolation à un système d'ordre supérieur à moins de reprendre l'intégralité de l'optimisation tout en adaptant le modèle pour le rendre compatible. De plus, l'introduction d'un constituant supplémentaire utile à la modélisation d'une solution ternaire engendre de nouveaux end-members dans le modèle. Par ailleurs, la plupart du temps, aucune donnée thermodynamique relative à ces end-members n'est disponible (voire le composé formé par un end-member est totalement fictif et n'a aucune réalité physique). Nous avons pris le parti pour le système ternaire C-O-Zr de ne pas utiliser de modèle ionique pour le liquide, ni pour toutes les autres solutions. En effet, la teneur en oxygène dans la solution solide ZrC_xO_y est limitée, ainsi la nature ionique de la liaison Zr-O dans cette solution ternaire sera limitée.

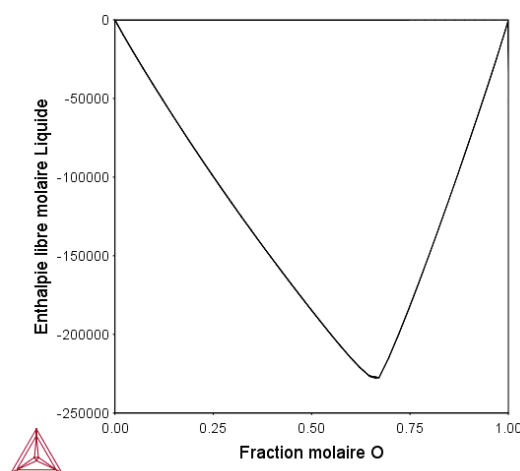


Figure 81 : Evolution de l'enthalpie libre molaire du liquide en fonction de la fraction molaire en oxygène. Mise en évidence de l'arrangement autour de la composition ZrO_2 dans le liquide.

Le Tableau 36 récapitule l'ensemble des modèles sélectionnés pour modéliser le système ternaire C-O-Zr.

Phases	Modèles	Paramètres d'interaction
Gaz	(O,O ₂ ,O ₃ ,Zr,Zr ₂ ,ZrO,ZrO ₂)	-
Liquide	(Zr,O,ZrO ₂ ,C)	⁰ L _{O,ZrO2} ⁰ L _{O,Zr} ^{0,1,2} L _{ZrO2,Zr} ^{0,1,2} L _{Zr,C}
Zr-C-O FCC_B1	(Zr) ₁ (C,O,Va) ₁	^{0,1} L _{Zr:C,Va} ⁰ L _{Zr:C,O}
ZrO ₂ FCC_C1	(Zr) ₁ (O,Va) ₂ (O,Va) ₁	⁰ L _{Zr:O,Va:O} ^{0,1} L _{Zr:O,Va:Va} ⁰ L _{Zr:O:O,Va} ⁰ L _{Zr:Va:O,Va}
Zr-C-O HCP_A3	(Zr) ₁ (C,O,Va) _{0,5}	^{0,1} L _{Zr:O,Va} ⁰ L _{Zr:C,Va}
Zr-C-O BCC_A2	(Zr) ₁ (C,O,Va) ₃	⁰ L _{Zr:O,Va} ⁰ L _{Zr:C,Va}
ZrO ₂ TETRA	(ZrO ₂) ₁ : comp. stoechio.	-
ZrO ₂ MONO	(ZrO ₂) ₁ : comp. stoechio.	-

Tableau 36 : Récapitulatif des modèles utilisés pour décrire chaque phase ainsi que les différents paramètres d'interaction.

Les données diagrammatiques recueillies à la suite de l'étude du domaine de stabilité de la solution solide ZrC_xO_y (*cf.* Chapitre 3 partie I.3.1) ont été injectées dans le module PARROT. Pour rappel, cette étude a montré que la solubilité de l'oxygène au sein du réseau de l'oxycarbure augmente avec l'évolution en température. Les données expérimentales utilisées pour l'optimisation correspondent aux compositions recalculées des phases oxycarbures des échantillons monophasés. De plus, la composition de la phase oxycarbure de zirconium en équilibre avec la zircone définissant la limite du domaine biphasé a également été utilisée.

Le mélange de l'oxygène et du carbone au sein du réseau du zirconium étant considéré comme idéal pour les phases HCP_A3 et BCC_A2, le paramètre d'interaction ${}^0L_{Zr:C,O}$ est volontairement fixé comme étant égal à zéro. L'étude menée par David et *al.* [141] visant à comprendre les mécanismes réactionnels de la réduction carbothermique de la zircone a montré que cette réaction était purement reconstructive. En effet, le carbone n'est pas inséré sur le réseau cristallin de la zircone et par conséquent la solubilité du carbone au sein de cette phase est considérée comme nulle. Par conséquent, la phase FCC_C1 étant spécifique au système O-Zr, et aucune donnée ne venant appuyer une quelconque solubilité du carbone dans cette structure, le carbone n'est donc pas pris en compte dans la description de cette phase. En conclusion, la phase FCC_B1 est la seule phase contenant des paramètres d'interaction à optimiser pour modéliser le diagramme de phase ternaire C-O-Zr. Par ailleurs, la phase gazeuse est considérée comme exempte d'interaction entre ses constituants.

Les valeurs des paramètres d'interaction pour la phase FCC_B1 sont données ci-dessous, ainsi que le polynôme permettant de décrire le composé fictif ZrO dans la phase FCC_B1. Les valeurs utilisées dans ce polynôme ont été sélectionnées de telle sorte que le composé n'apparaisse pas dans le diagramme binaire O-Zr et que sa courbe d'enthalpie de Gibbs reste bien au-dessus des autres phases.

$$G_{Zr:O}^{FCC_B1} = -3,5 \cdot 10^5 + 30 \times T + G_{Zr}^{HSER} + 0,5 \times G_O^{HSER}$$

$${}^0L_{Zr:C,O}^{FCC_B1} = -3,48604718 \cdot 10^4 - 4,99055707 \cdot 10^1 \times T$$

Les premières optimisations sur la base des données expérimentales obtenues dans ce travail ont permis de retracer les sections isothermes correspondantes à 1650°C (Figure 82), 1750°C (Figure 83) et 1850°C (Figure 84).

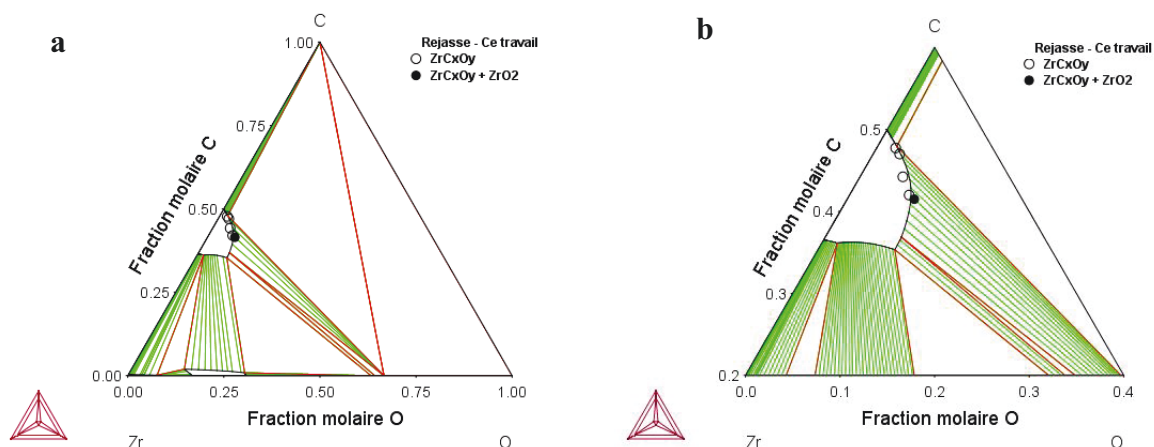


Figure 82 : a - Isothermes à 1650°C (1923 K) du diagramme de phases C-O-Zr modélisé à partir des données expérimentales recueillies suite aux différentes réductions carbothermiques, b - Agrandissement sur le domaine de stabilité de la solution solide ZrC_xO_y .

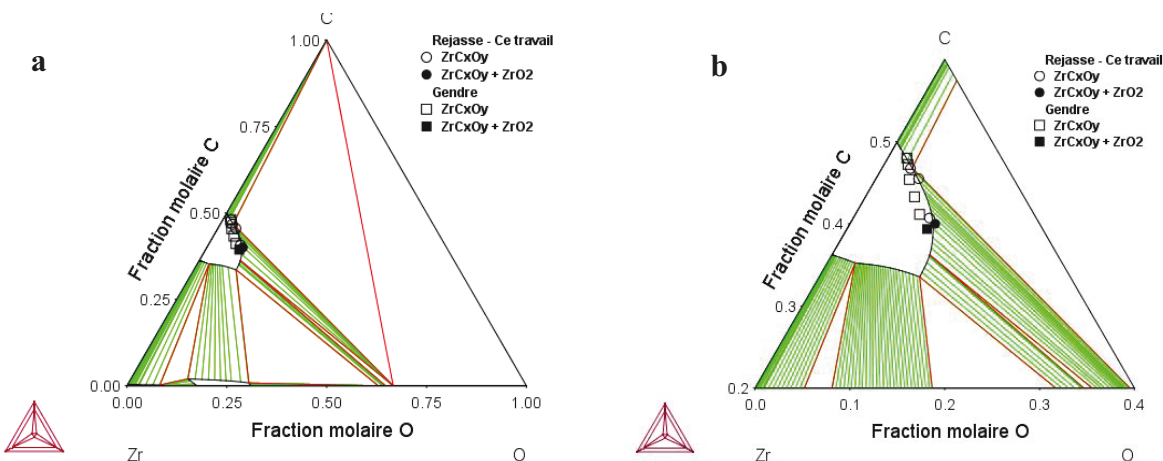


Figure 83 : a - Isothermes à 1750°C (2023 K) du diagramme de phases C-O-Zr modélisé à partir des données expérimentales recueillies suite aux différentes réductions carbothermiques, b - Agrandissement sur le domaine de stabilité de la solution solide ZrC_xO_y .

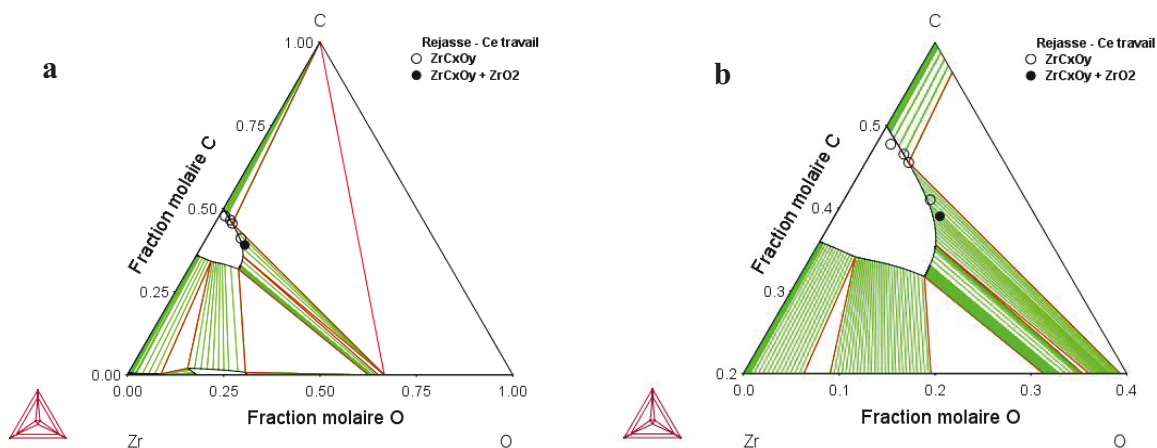


Figure 84 : a - Isothermes à 1850°C (2123 K) du diagramme de phases C-O-Zr modélisé à partir des données expérimentales recueillies suite aux différentes réductions carbothermiques, b - Agrandissement sur le domaine de stabilité de la solution solide ZrC_xO_y .

La modélisation des différentes sections isothermes du diagramme de phases C-O-Zr apparaît en bonne adéquation avec les données expérimentales recueillies suite aux différents traitements thermiques de carboréduction. A 1750°C, ces données divergent de celles obtenues par Gendre et *al.* [68] (Figure 83). En effet, ces auteurs ne considèrent pas le sous-réseau occupé par les atomes d'oxygène et de carbone comme étant saturé. En prenant en compte l'existence de lacunes sur ce second sous-réseau, les données expérimentales obtenues par ces auteurs divergent de celles obtenues durant cette étude. L'erreur liée à la détermination de la quantité d'oxygène et de carbone au sein des phases oxycarbures par analyse chimique élémentaire est du même ordre de grandeur que le taux de lacune considéré par ces auteurs. En conséquence, l'optimisation des paramètres d'interaction n'a été effectuée qu'en considérant les données que nous avons recueillies expérimentalement.

III.4 Modélisation du système ternaire C-Hf-O

Les diagrammes de phases binaires sélectionnés pour décrire les systèmes C-Hf et Hf-O proviennent respectivement des optimisations effectuées par Bittermann et *al.* [199] et Shin et *al.* [204]. Tous les modèles utilisés dans les deux sources sont compatibles entre eux et leur extrapolation dans le système ternaire a été réalisée.

Shin et *al.* [204] utilisent un modèle ionique afin de décrire la phase FCC_C1. Cependant, ces auteurs considèrent cette phase comme stœchiométrique et ne prennent pas en compte un éventuel écart à la stœchiométrie contrairement à Wang et *al.* [189]. Ce modèle laisse toutefois la possibilité de traiter de cet écart par le biais de paramètres d'interaction.

Les données expérimentales obtenues dans ce travail permettent de fixer la limite de la solution solide C-Hf-O à 1650 et 1750°C. Toutefois, les résultats expérimentaux obtenus sur ce système ne permettent pas de décrire une évolution de la solubilité de l'oxygène au sein de l'oxycarbure d'hafnium avec la température.

Le Tableau 37 regroupe l'ensemble des modèles utilisés pour décrire les différentes phases dans le système d'ordre ternaire ainsi que les différents paramètres d'interaction pris en compte.

Phases	Modèles	Paramètres d'interaction
Gaz	(Hf,HfO,HfO ₂ ,O,O ₂ ,O ₃ ,C)	-
Liquide ionique	(Hf ⁴⁺) ₆ (Va,C,O ²⁻ ,O) ₄	^{0,1,2} L _{Hf4+:O2-,Va} ^{0,1,2,3} L _{Hf4+:Va,C}
Hf-C-O FCC_B1	(Hf) ₁ (C,O,Va) ₁	^{0,1} L _{Hf:C,Va} ⁰ L _{Hf:C,O}
Hf-C-O HCP_A3	(Hf) ₁ (C,O,Va) _{0,5}	^{0,1} L _{Hf:O,Va} ^{0,1,2} L _{Hf:C,Va}
Hf-C-O BCC_A2	(Hf) ₁ (C,O,Va) ₃	⁰ L _{Hf:O,Va} , ⁰ L _{Hf:C,Va}
HfO ₂ FCC_C1	(Hf ⁴⁺) ₁ (O ²⁻ ,Va) ₂ (O ²⁻ ,Va) ₁	-
HfO ₂ TETRA	(HfO ₂) ₁ : composé stoechiométrique	-
HfO ₂ MONO	(HfO ₂) ₁ : composé stoechiométrique	-

Tableau 37 : Récapitulatif des modèles utilisés pour décrire chaque phase ainsi que les différents paramètres d'interaction.

Comme dans le cas du système C-O-Zr, il est de nouveau impératif de décrire un end-member fictif HfO dans la phase FCC_B1. De plus, un seul paramètre d'interaction a été utilisé dans le modèle décrivant la phase FCC_B1 afin de traiter la limite de cette solution solide.

Les différents paramètres optimisés lors de ce travail sont présentés ci-dessous, ainsi que le polynôme permettant de décrire le composé fictif HfO dans la phase FCC_B1.

$$G_{Hf:O}^{FCC_B1} = -2,2 \cdot 10^5 + G_{Hf}^{HSER} - 2,2 \times T + G_O^{HSER}$$

$${}^0L_{Hf:C,O}^{FCC_B1} = -2,57665890 \cdot 10^5 + 4,98131603 \times T$$

Les sections isothermes produites sur la base des données expérimentales de ce travail sont présentées respectivement en Figure 85 à 1650°C et en Figure 86 à 1750°C.

Le dosage des éléments légers (carbone et oxygène) dans une matrice lourde (hafnium) par analyse chimique élémentaire n'a pas permis de mettre en évidence une évolution significative de la solubilité de l'oxygène entre 1650°C et 1750°C. De plus, la détermination du taux de lacunes par cette méthode est impossible, les erreurs effectuées sur la détermination des stœchiométries étant élevées. Toutefois, la modélisation thermodynamique de ce système permet de confirmer que le domaine de stabilité de l'oxycarbure d'hafnium est plus restreint que celui de l'oxycarbure de zirconium.

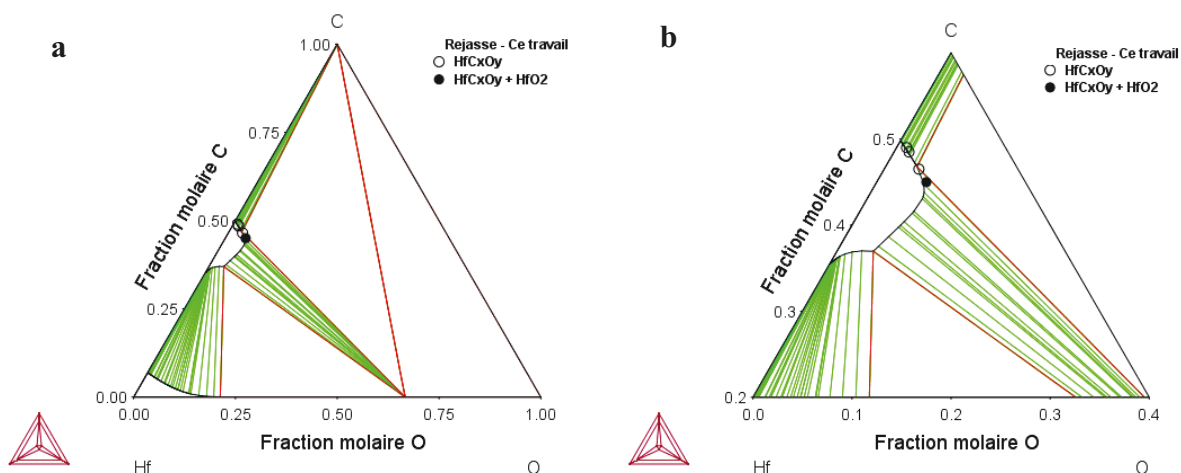


Figure 85 : a - Isothermes à 1650°C (1923 K) du diagramme de phases C-Hf-O modélisé à partir des données expérimentales recueillies suite aux différentes réductions carbothermiques, b - Agrandissement sur le domaine de stabilité de la solution solide HfC_xO_y .

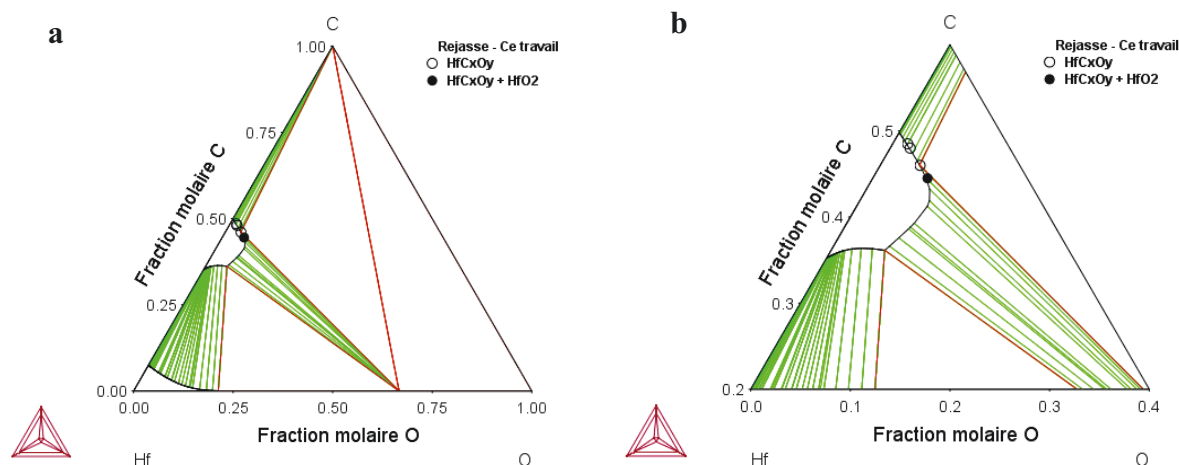


Figure 86 : a - Isothermes à 1750°C (2023 K) du diagramme de phases C-Hf-O modélisé à partir des données expérimentales recueillies suite aux différentes réductions carbothermiques, b - Agrandissement sur le domaine de stabilité de la solution solide HfC_xO_y .

III.5 Modélisation du système ternaire C-O-Ti

Ce système ternaire est le seul des trois systèmes étudiés à avoir fait l'objet d'une modélisation thermodynamique par la méthode Calphad par Cao et *al.* [240]. Ces auteurs ont modélisé toutes les solutions solides de ce diagramme de phases à l'aide du formalisme CEF. La phase oxycarbure de titane est décrite à l'aide du modèle en deux sous-réseaux, le premier étant occupé par les atomes de titane et les lacunes cationiques, le second par les atomes d'oxygène, de carbone et les lacunes anioniques. Si la modélisation apparaît en bonne adéquation avec les données expérimentales [66,241–243], le choix du modèle utilisé pour décrire la solution solide TiC_xO_y reste toutefois discutable. En effet, en ne considérant pas

d'espèces chargées pour décrire cette phase, ce modèle ne rend pas compte de la réalité physique du caractère de la liaison Ti-O existant notamment pour les oxycarbures très riches en oxygène. Par conséquent, afin de rendre compte du caractère ionique de la liaison Ti-O et, métallique ou covalent pour la liaison Ti-C, ce système requiert une nouvelle optimisation.

Un autre travail de modélisation avait déjà été entrepris il y a quelques années par Bo Sundman, Nathalie Dupin et Olivier Dezellus, donnant lieu à un premier jeu de paramètres non optimisés mais qui permettaient de rendre relativement bien compte des données expérimentales. Ce travail n'ayant pas été publié, nous ne présenterons ici que quelques calculs de sections à des fins de comparaison avec l'établissement de la base de données issue de ce travail.

Les diagrammes de phases binaires sélectionnés pour modéliser le système C-O-Ti sont ceux optimisés respectivement par Hampl et *al.* [220] pour le système O-Ti et par Dumitrescu et *al.* [209] pour le système C-Ti.

En effet, la description de la phase HCP_A3 proposée par Cancarevic et *al.* [219] peut induire une incompatibilité de stœchiométries de sous-réseau avec la description de Dumitrescu et *al.* [209]. De plus, la phase TiO_x est décrite à l'aide du modèle Halite ce qui constitue un argument supplémentaire dans l'utilisation de la base de données établie par Hampl et *al.* [220]. En effet, ce modèle permet de mieux rendre compte de l'évolution du type de liaison chimique au sein de la solution solide.

Le Tableau 38 regroupe l'ensemble des modèles utilisés pour décrire les différentes phases dans le système d'ordre ternaire C-O-Ti ainsi que les différents paramètres d'interaction pris en compte. Si nombre de ces paramètres sont issus des optimisations menées par Dumitrescu et *al.* [209] et Hampl et *al.* [220], il subsiste toutefois onze paramètres d'interactions à optimiser pour modéliser le diagramme de phases ternaire.

Phases	Modèles	Paramètres d'interaction
Gaz	C,O,O ₂ ,O ₃ ,Ti,TiO _{3/2} ,TiO ₂	-
Liquide	C,Ti,TiO,TiO _{3/2} ,TiO ₂ ,O	^{0,1} L _{Ti,TiO} , ^{0,1} L _{TiO3/2,TiO2} , ⁰ L _{C,Ti}
Ti-C-O HCP_A3	(Ti) ₁ (C,O,Va) _{0,5}	⁰ L _{Ti:O,Va} , ⁰ L _{Ti:C,Va}
Ti-C-O BCC_A2	(Ti) ₁ (C,O,Va) ₃	⁰ L _{Ti:O,Va} , ⁰ L _{Ti:C,Va}
TiO _x	Modèle halite (Ti,Ti ⁺² ,Ti ⁺³ ,Va) ₁ (O ⁻² ,C,Va) ₁	⁰ L _{Ti:O2-} , ⁰ L _{Ti:C} , ⁰ L _{Ti:Va} , ⁰ L _{Ti2+:Va} , ⁰ L _{Ti2+:O2-} , ⁰ L _{Ti2+:C} , ⁰ L _{Ti3+:O2-} , ⁰ L _{Ti3+:C} , ⁰ L _{Ti3+:Va} , ⁰ L _{Va:O2-} , ⁰ L _{Va:C} , ⁰ L _{Va:Va} , ^{0,1} L _{Ti:C,Va} , ⁰ L _{Ti,Va:C} , ⁰ L _{Ti,Ti2+:O2-} , ⁰ L _{Ti2+,Va:O2-} , ⁰ L _{Ti3+,Va:O2-} , ⁰ L _{Ti,Va:Va} , ⁰ L _{Ti2+,Va:C} , ⁰ L _{Ti3+,Va:C} , ⁰ L _{Ti2+:C,Va} , ⁰ L _{Ti3+:C,Va} , ⁰ L _{Ti2+:C,O2-} , ⁰ L _{Ti3+:C,O2-} , ⁰ L _{Ti3+:C,O2-,Va}
Phases de Magnéli	composés stoechiométriques	-
TiO ₂ rutile	(Ti ⁴⁺) ₁ (O ²⁻ ,Va ²⁻) ₂	^{0,1} L _{Ti4+:O2-,Va2-}

Tableau 38 : Récapitulatif des modèles utilisés pour décrire chaque phase ainsi que les différents paramètres d'interaction.

Les différents paramètres d'interaction pour la phase halite ajustés durant cette étude sont présentés ci-dessous :

$${}^0L_{Ti^{2+}:C} = -4.10^5 + G_{Ti}^{HSER} + G_C^{HSER}, \quad {}^0L_{Ti^{3+}:C} = -4.10^5 + G_{Ti}^{HSER} + G_C^{HSER}$$

$${}^0L_{Va:C} = G_C^{HSER} + 1.10^6, \quad {}^0L_{Ti,Va:C} = -1.10^6$$

$${}^0L_{Ti^{2+},Va:C} = -1,1.10^6, \quad {}^0L_{Ti^{3+},Va:C} = -1,1.10^6$$

$${}^0L_{Ti^{2+}:C,Va} = -1,2.10^5, \quad {}^0L_{Ti^{3+}:C,Va} = -1,2.10^5$$

$${}^0L_{Ti^{2+}:C,O^{2-}} = -48.10^3, \quad {}^0L_{Ti^{3+}:C,O^{2-}} = -2.10^5$$

$${}^0L_{Ti^{3+}:C,O^{2-},Va} = -1.10^6$$

Il est à noter que nous avons également pris le parti d'ajouter un paramètre d'interaction pour traduire la solubilité du carbone dans la phase HCP_A3. Ce paramètre d'interaction prend la valeur suivante : ${}^0L_{Ti:C,O} = -10.10^3$

Les sections isothermes du diagramme de phases C-O-Ti sont présentées respectivement à 1500°C en Figure 87 et à 1600°C en Figure 88.

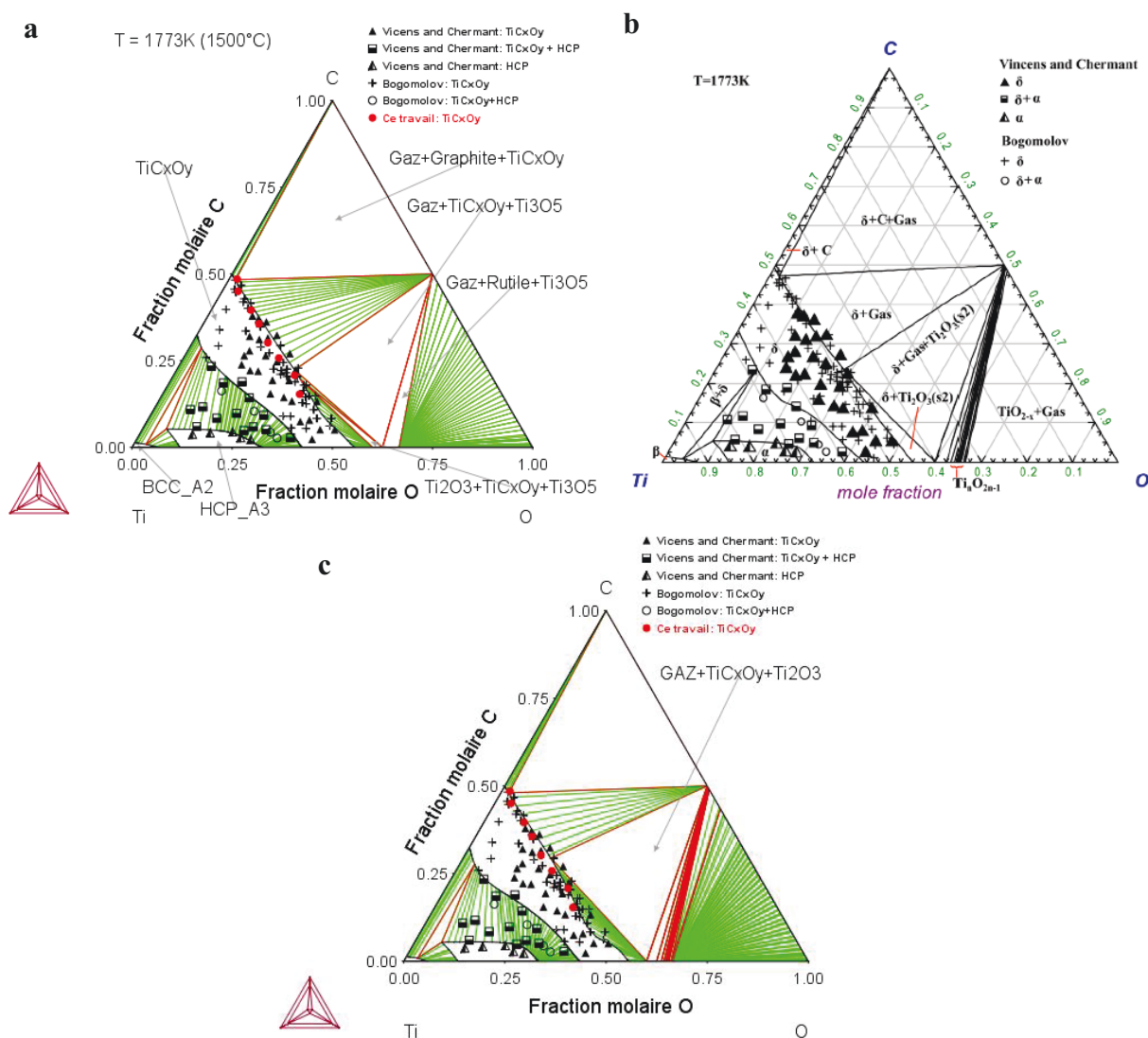


Figure 87 : a - Isotherme calculée à partir de l'étude préliminaire de Sundman, Dupin, Dezellus à 1773K et b - Isotherme (1773K) issue des travaux de Cao et al. [240], c - Isotherme calculée à partir de notre base de données (1773K). Les données expérimentales sont issues des travaux de Vicens et Chermant [241] et Bogomolov [244].

Il est à noter que dans le travail préliminaire mené par B. Sundman, N. Dupin et O. Dezellus, les phases de Magnéli ne sont pas prises en considération. Par ailleurs, la phase gazeuse n'ayant pas été prise en compte par ces auteurs, celle-ci a été ajoutée dans la description du système. Nous avons également légèrement modifié la description de la phase HCP_A3 au travers d'un paramètre d'interaction permettant de mieux correspondre aux données expérimentales. Dans la compilation réalisée dans ce travail, les phases de Magnéli sont bien prises en compte.

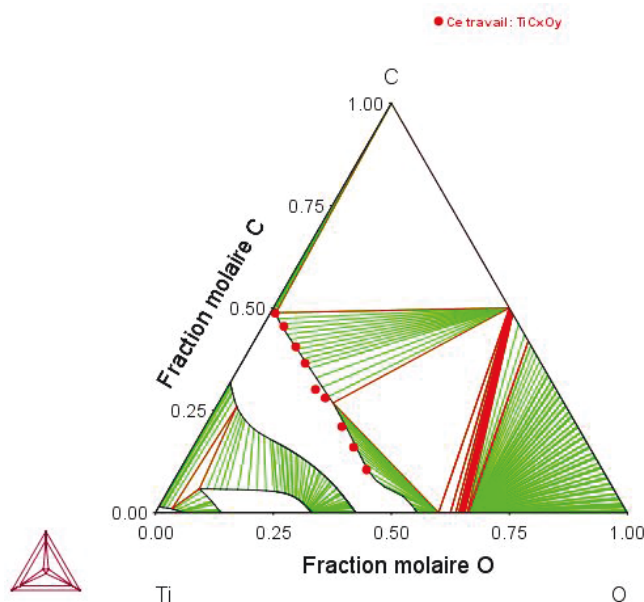


Figure 88 : Isotherme (1873K) calculée à partir de notre base de données et données expérimentales provenant de nos travaux sur la carboréduction de l'anatase.

IV Conclusion

Ce chapitre s'est attaché dans un premier temps à présenter la méthode Calphad ainsi que les modèles thermodynamiques utilisés couramment dans la littérature. Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'optimisation d'un diagramme de phases ternaire requiert une optimisation des systèmes binaires qui le constituent. L'optimisation de ces diagrammes de phases binaires Me-O et C-Me n'étant pas l'objectif principal de ce travail, une revue de l'état de l'art sur ces systèmes a été effectuée en vue de sélectionner les données pertinentes et compatibles nécessaires pour la modélisation des systèmes ternaires.

Par ailleurs, la modélisation des systèmes ternaires C-Me-O nécessite la prise en compte de la solubilité de l'oxygène au sein du réseau cristallin de la phase oxycarbure. Dans la littérature, peu de données purement thermodynamiques existent sur ces systèmes pour décrire les propriétés de cette solution solide. Par conséquent, l'utilisation de données recueillies expérimentalement a permis dans un premier temps, d'effectuer les premières optimisations sur ces systèmes.

Le système ternaire C-O-Zr

Les optimisations des diagrammes de phases C-Zr et O-Zr effectuées respectivement par Guillermet et *al.* [182] et Chevalier et *al.* [188] ont été retenues pour modéliser le diagramme de phases ternaire C-O-Zr. La solubilité de l'oxygène étant limitée au sein de la solution solide de l'oxycarbure de zirconium, le caractère des liaisons chimiques est plutôt covalent. Par conséquent, nous avons pris le parti de ne pas prendre en compte de modèles ioniques pour décrire la phase liquide ou encore les différentes solutions solides. Afin de rendre compte de la tendance des oxydes à la mise en ordre autour d'une composition particulière au sein de la phase liquide, le modèle de l'associé proposé par Chevalier et *al.* [188] fut retenu pour modéliser le diagramme de phases ternaires.

Le système C-Hf-O

Les données sélectionnées en vue de l'optimisation du système ternaire C-Hf-O sont respectivement issues des travaux de Bittermann et Rogl [199] (Diagramme C-Hf) et Shin et *al.* (Diagramme Hf-O). En effet, les différents modèles thermodynamiques utilisés par ces auteurs étant compatibles, les premières modélisations du diagramme de phases ternaire ont pu être effectuées à 1650°C et 1750°C.

Il est à noter que le domaine de stabilité de la solution de l'oxycarbure d'hafnium est beaucoup plus restreint que celui de l'oxycarbure de zirconium. Ces résultats confirment ceux pressentis initialement lors de l'étude des mécanismes réactionnels de la réduction carbothermique de l'hafnie. Par ailleurs, la présence de lacunes sur le sous-réseau de l'oxygène et du carbone n'a pu être considérée au vu des erreurs commises sur la détermination des compositions des différentes phases oxycarbures.

Le système C-O-Ti

Les bases de données utilisées pour modéliser le diagramme de phases ternaire C-O-Ti sont extraites respectivement des travaux de Hampl et *al.* [220] (diagramme O-Ti) et de Dumitrescu et *al.* [209] (diagramme C-Ti). L'utilisation du modèle Halite utilisé par Hampl et *al.* pour décrire la phase TiO_x a été réutilisé pour décrire la solution solide TiC_xO_y . Les paramètres spécifiques à la solution solide TiC_xO_y ont été fixés dans un premier temps manuellement afin de correspondre au mieux aux données expérimentales pour chacune des températures où elles existent. Contrairement aux travaux préliminaires menés par

B. Sundman, N. Dupin et O. Dezellus, nous avons pris le parti d'ajouter la phase gazeuse et un paramètre d'interaction supplémentaire pour la phase HCP_A3 afin de rendre compte de la solubilité du carbone dans celle-ci. Nous pouvons également remarquer une courbure particulière du côté TiO_x que nous n'avons pas pu, pour le moment, redresser sur la base des paramètres d'interaction mis en place dans le modèle. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'optimisation de Hampl et *al.* a été effectué en prenant des valeurs de paramètres d'interaction compatibles avec une extrapolation dans un système ternaire comportant du cuivre. Ces jeux de paramètres nécessiteraient donc une nouvelle optimisation en vue d'une modélisation convenable de la solution solide oxycarburee riche en oxygène. Ce système mériterait également plus d'attention du côté riche en métal afin de pouvoir modéliser correctement la courbure de la seconde limite de la solution solide.



Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse a été dual. D'une part, il s'agissait d'identifier clairement les mécanismes de carboréduction des oxydes des métaux de transition de la famille IVb tout en mettant en place une démarche expérimentale précise et robuste pour l'identification des compositions chimiques des phases oxycarbures formées au cours de ces réactions. D'autre part, ces données sur les limites de compositions de ces solutions solides ont été pertinentes pour entreprendre la modélisation thermodynamique des diagrammes de phases ternaires Me-C-O correspondants.

Les mécanismes de la réduction carbothermique des oxydes du groupe IVb

L'étude des mécanismes réactionnels de la réduction carbothermique de l'hafnie par MET et DRX a montré de grandes analogies avec ceux mis en évidence lors de l'étude de la carboréduction de la zircone. Tout d'abord le carbone utilisé sous forme turbostratique se déstabilise par une consommation progressive de ses feuillets carbonés selon l'équilibre de Boudouard. L'hafnie et la zircone étant deux composés iso-structuraux, les mécanismes régissant leur déstabilisation sont identiques. L'apparition de marches cristallines selon les plans cristallographiques les plus denses de la structure monoclinique facilite le passage en phase gazeuse des monoxydes de zirconium et d'hafnium. Puis, la co-condensation des espèces gazeuses dans les régions riches en carbone conduit à la nucléation d'une phase oxycarbure primaire. Ces nucléi présentent un cœur cristallisé mais également une gangue amorphe riche en oxygène en périphérie. Ce phénomène pourrait être expliqué par une variation locale de la pression partielle d'oxygène. La différence majeure mise en évidence durant ces deux études est l'évolution de la composition de la phase oxycarbure en fin de réaction. Si l'étude menée sur le système $\text{ZrO}_2\text{-C}$ a clairement montré un enrichissement en carbone de cette phase conduisant à la formation d'un oxycarbure secondaire, les mesures des paramètres de maille de l'oxycarbure d'hafnium diffère peu tout au long de la réaction. Ce phénomène implique donc que la composition de l'oxycarbure d'hafnium qui nucléée est proche de sa composition finale. En conséquence, le mécanisme proposé pour la réduction carbothermique n'est constitué que d'une seule étape sur ce système.

L'étude de la réduction carbothermique de l'anatase a démontré que l'hétérovalence du titane jouait un rôle prépondérant dans les mécanismes de déstabilisation de la phase

oxyde. En effet, le dioxyde de titane se réduit progressivement et conduit à la formation d'une succession de phases de Magnéli sous-stoechiométriques en oxygène. La seconde étape de la réaction semble similaire à celle observée dans le cas de la zircone où les espèces gazeuses se re-condensent dans les régions riches en carbone pour former un oxycarbure primaire de composition $\text{TiC}_{0,50}\text{O}_{0,50}$. L'enrichissement en carbone de la phase oxycarbure est assisté par le mouvement des dislocations permettant une homogénéisation chimique des cristallites.

En système non confiné, ces différentes études ont montré que la réaction de carboréduction est régie par la pression partielle de monoxyde de carbone.

L'étude préliminaire menée à partir de monolithes de carbure de titane soumis à des traitements de recuit en présence d'une poudre de dioxyde de titane laisse supposer que les mécanismes de carboréduction sont différents de ceux observés en atmosphère non confinée. En effet, ce travail a mis en évidence la séquence réactionnelle de réduction des phases de Magnéli du dioxyde de titane initial jusqu'au sous-oxyde Ti_3O_5 causée par la présence d'un gradient de potentiels chimiques en oxygène. Durant cette étude, le sesquioxyde Ti_2O_3 n'a jamais été observé. S'il subsiste encore quelques interrogations sur les mécanismes impliqués durant la réduction de ces phases, l'oxycarbure de titane semble non seulement se développer sur le réseau de Ti_3O_5 mais également suite à l'oxydation du monolithe de TiC initial facilitée par la présence vraisemblable d'un vecteur gazeux d'oxygène se propageant via la porosité intercrystalline de l'assemblage réactionnel.

Toutefois, la diffusion de l'oxygène au sein du carbure de titane n'a pu être quantifiée. L'estimation de la composition de la phase TiC_xO_y en équilibre avec le sous-oxyde Ti_3O_5 constituerait une donnée diagrammatique intéressante dans la modélisation thermodynamique du système C-O-Ti. L'étude de la variation du paramètre de maille de l'oxycarbure de titane par des expérimentations de microscopie électronique en faisceau convergent est un moyen de caractérisation qui pourrait permettre de recueillir des informations compositionnelles sur la phase oxycarbure à l'équilibre. Par ailleurs, en analysant par microsonde nucléaire des échantillons ayant subi des traitements de recuits à différentes températures et différents temps de palier, il serait possible d'établir des profils de concentration permettant *in fine* d'étudier les mécanismes de diffusion de l'oxygène.

L'étendue des domaines de solutions solides sur matériaux pulvérulents

Les domaines de stabilité des solutions solides oxycarbures de chaque système ont été étudiés à plusieurs températures par réduction carbothermique. En couplant les différentes méthodes de caractérisation, une méthodologie a été mise en place afin de déterminer les compositions des phases oxycarbures synthétisées. En allongeant les temps de traitement thermique et dans certains cas en effectuant des traitements de recuit, différentes stœchiométries d'oxycarbure ont été synthétisées. Les analyses de ces poudres ont montré que si certains échantillons étaient entièrement monophasés, d'autres pouvaient être biphasés. En effet, les compositions visées les plus riches en carbone présentent un excès de carbone libre alors que les compositions visées les plus riches en oxygène présentent du dioxyde résiduel. En recalculant la stœchiométrie des phases oxycarbures au sein de ces deux types d'échantillon, nous avons pu ainsi définir les bornes hautes et basses des solutions solides oxycarbures ZrC_xO_y et HfC_xO_y .

Il a été démontré que la solution solide de l'oxycarbure d'hafnium est restreinte à 1650°C et 1750°C. Par ailleurs, la solubilité de l'oxygène est deux fois plus importante au sein de l'oxycarbure de zirconium aux mêmes températures et l'élévation de température favorise l'incorporation de celui-ci au sein du réseau cristallin de ZrC_xO_y . Enfin il a été mis en évidence qu'à 1500°C et 1600°C la solution solide de l'oxycarbure de titane est complète entre les composés $\text{TiC}_{0,98}\text{O}_{0,02}$ et TiO .

La modélisation thermodynamique des diagrammes de phases ternaires

En se basant sur les résultats expérimentaux obtenus par réduction carbothermique, une première modélisation des trois diagrammes de phases ternaires C-Me-O a pu être ainsi effectuée. Ces premiers essais permettent de tracer les sections isothermes de chaque diagramme aux différentes températures de travail sélectionnées.

Dans ce travail, les différentes méthodes de caractérisation n'ayant pas permis de déterminer ce taux de lacunes, la saturation du sous-réseau par les atomes de carbone et d'oxygène a été considérée comme complète. L'annihilation de positons pourrait constituer une méthode de caractérisation permettant d'obtenir des informations supplémentaires sur la présence de ces lacunes au sein du réseau des phases oxycarbures. Toutefois, cette méthode

requiert une étape préliminaire difficilement réalisable : la synthèse de monocristaux d'oxycarbure de différentes stœchiométries.

Par ailleurs, l'étude des limites des domaines de stabilité des solutions solides du côté riche en métal n'a pas été entreprise durant ce travail. Afin d'obtenir des données supplémentaires utiles à la modélisation thermodynamique, il serait intéressant de mettre en place un système calorimétrique permettant d'effectuer des mesures à très hautes températures et dans une atmosphère dépourvue d'oxygène.



Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] E. Rudy, Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems. Part 5. Compendium of Phase Diagram Data, Air Force Materials Laboratory, Wright-Patterson AFB, 1969.
- [2] I. Cadoff, J.P. Nielsen, **197** (1953) 248–252.
- [3] E.K. Storms, The refractory carbides, Academic Press, New York, 1967.
- [4] R.J.L. Andon, J.F. Counsell, J.F. Martin, H.J. Hedger, (1964).
- [5] C.B. Barger, R.C. Benson, A.N. Jette, T.E. Phillips, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1993) 1040–1046.
- [6] H.O. Pierson, Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Apps., William Andrew, 1996.
- [7] J.R. Davis, ASM Specialty Handbook: Tool Materials, ASM International, 1995.
- [8] K. Becker, F. Ebert, *Z. Für Phys.* **31** (1925) 268–272.
- [9] P. Duwez, F. Odell, *J. Electrochem. Soc.* **97** (1950) 299–304.
- [10] G. Neumann, R. Kieffer, P. Ettmayer, *Monatshefte Für Chem. Chem. Mon.* **103** (1972) 1130–1137.
- [11] A. Ouensanga, *J. Common Met.* **63** (1979) 225–235.
- [12] R.V. Sara, *J. Am. Ceram. Soc.* **48** (1965) 243–247.
- [13] K. Constant, P.D.R. Kieffer, P. Ettmayer, *Monatshefte Für Chem. Chem. Mon.* **106** (1975) 823–832.
- [14] P.G. Cotter, J.A. Kohn, *J. Am. Ceram. Soc.* **37** (1954) 415–420.
- [15] H. Rassaerts, F. Benesovsky, H. Nowotny, *Planseeber. Pulvermet.* **14** (1966) 23–28.
- [16] P. Costa, R.R. Conte, *Mat. of Interest In Nucl. Tech AIME.* (1964) 3.
- [17] H. Bittner, H. Goretzki, *Monatshefte Für Chem.* **93** (1962) 1000–1004.
- [18] J.T. Norton, R.K. Lewis, Springer, National Aeronautics and Space Administration, Washington 25, D. C., 1963.
- [19] I. Cadoff, J.P. Nielsen, E. Miller, Pergamon Press, London, 1955.
- [20] E. Rudy, E. Harmon, C.E. Brukl, AFML-TR-65-2 Part I, Volume II, Air Force Materials Laboratory, Wright-Patterson AFB, Ohio, 1969.
- [21] P. Ehrlich, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **259** (1949) 1.
- [22] A. Dunand, H.D. Flack, K. Yvon, *Phys. Rev. B.* **31** (1985) 2299–2315.
- [23] T.I.A. Kosolapova, Karbidy, Metallurgiya, Moskva, 1968.
- [24] W.L. Wu, *Mater. Sci. Technol.* **26** (2010) 367–370.
- [25] V.S. Neshpor, *Refract. Carbides.* **7** (1971) 1743.
- [26] G.V. Samsonov, *Powder Metall. Met. Ceram.* **47** (2008) 13–20.
- [27] F. Benesovsky, E. Rudy, *Plansee. Pulver. Met.* **9** (1961).
- [28] C.P. Kempter, R.J. Fries, *Anal. Chem.* **32** (1960) 570–570.
- [29] L.N. Grossman, *J. Am. Ceram. Soc.* **48** (1965) 236–242.
- [30] T.C. Wallace, C.P. Gutierrez, P.L. Stone, *J. Phys. Chem.* **67** (1963) 796–801.
- [31] V.I. Zhelankin, V.S. Kutsev, B.F. Ormont, *Zh. Neorgan Khim.* **3** (1958) 1237–1240.
- [32] J. Henney, J.W.S. Jones, Great Britain Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Berkshire, England, 1964.
- [33] M.D. Sacks, C.-A. Wang, Z. Yang, A. Jain, *J. Mater. Sci.* **39** (2004) 6057–6066.
- [34] P. Stecher, F. Benesovsky, A. Neckel, H. Nowotny, *Monatshefte Für Chem. Verwandte Teile Anderer Wiss.* **95** (1964) 1630–1645.
- [35] N. Obata, N. Nakazawa, *J. Nucl. Mater.* **60** (1976) 39–42.
- [36] S.M. Kats, S.S. Ordan'yan, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg Mater.* **13** (1977) 1767–1770.

- [37] L. Ramqvist, B. Ekstig, E. Källne, E. Noreland, R. Manne, *J. Phys. Chem. Solids*. **32** (1971) 149–157.
- [38] L.K. Askarova, V.A. Zhilyaev, *Neorganicheskie Materialy*. **39** (1994) 710–717.
- [39] G.V. Samsonov, A.Y. Kuchma, *Neorganicheskie Maerialy*. (1968) 1195.
- [40] V.G. Bukatov, *Neorganicheskie Materialy*. **11** (1975) 310.
- [41] R.V. Sara, C.E. Lowell, WADD-TR-60-143, PART I, Vol. II, 1963.
- [42] R.P. Adams, R.A. Beall, Lawrence Radiation Laboratory., U.S. Atomic Energy Commission., United States., Preparation and evaluation of fused hafnium carbide, U.S. Dept. of the Interior. Bureau of Mines, Washington, DC, 1963.
- [43] E. Rudy, AFML-TR-65-2, Part I, Volume IV, Air Force Materials Laboratory, Wright-Patterson AFB, 1965.
- [44] N.H. Krikorian, W.G. Witteman, M.G. Bowman, *J. Electrochem. Soc.* **110** (1963) 560.
- [45] L.S. Levinson, Carbides in Nuclear Energy Volume 1: Physical and Chemical Properties Phase Diagrams, Macmillan, New York, 1963.
- [46] C.E. Curtis, L.M. Doney, J.R. Johnson, *J. Am. Ceram. Soc.* **37** (1954) 458–465.
- [47] P. Wanjara, R.A.L. Drew, J. Root, S. Yue, *Acta Mater.* **48** (2000) 1443–1450.
- [48] H. Goretzki, *Phys. Status Solidi B*. **20** (1967) K141–K143.
- [49] V.N. Lipatnikov, L.V. Zueva, A.I. Gusev, A. Kottar, *Phys. Solid State*. **40** (1998) 1211–1218.
- [50] A.I. Gusev, Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides, Springer Science & Business Media, 2001.
- [51] M.Y. Tashmetov, V.T. Em, C.H. Lee, H.S. Shim, Y.N. Choi, J.S. Lee, *Phys. B Condens. Matter*. **311** (2002) 318–325.
- [52] J.P. Landesman, G. Treglia, P. Turchi, F. Ducastelle, *J. Phys.* **46** (1985) 1001–1015.
- [53] J. Yang, B. Chen, H. Song, H. Tang, C. Li, *Cryst. Res. Technol.* **49** (2014) 926–932.
- [54] N.V. Dzhilabadze, B.G. Eristavi, N.I. Maisuradze, E.R. Kuteliya, *Phys. Met. Metallogr.* **86** (1998) 59–64.
- [55] A.I. Gusev, *Sov. Physics - Solid State*. **32** (1990) 1595–1599.
- [56] A.I. Gusev, A.A. Rempel, *J. Phys. Chem. Solids*. **55** (1994) 299–304.
- [57] A.I. Gusev, *Doklady Phys. Chem.* **332** (1992) 84–88.
- [58] S.K. Sarkar, A.D. Miller, J.I. Mueller, *J. Am. Ceram. Soc.* **55** (1972) 628–630.
- [59] N.A. Ivanov, L.P. Andreeva, P.V. Gel'd, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* **17** (1978) 613–616.
- [60] A. Ouensanga, *J. Common Met.* **79** (1981) 237–241.
- [61] P. Tristant, P. Lefort, *J. Alloys Compd.* **196** (1993) 137–144.
- [62] A. Maitre, P. Lefort, *High Temp. Mater Precesses*. **1** (1997) 393–408.
- [63] L.-M. Berger, W. Gruner, E. Langholf, S. Stolle, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **17** (1999) 235–243.
- [64] A. Afir, M. Achour, A. Pialoux, *J. Alloys Compd.* **210** (1994) 201–208.
- [65] A. Afir, M. Achour, N. Saoula, *J. Alloys Compd.* **288** (1999) 124–140.
- [66] H. Nishimura, H. Kimura, *Jpn. Inst. Met.* (1956) 589–592.
- [67] A. Ouensanga, M. Dode, *Revue Internationale des Hautes Températures et des Réfractaires*. **11** (1974) 35–39.
- [68] M. Gendre, A. Maitre, G. Trolliard, *J. Eur. Ceram. Soc.* **31** (2011) 2377–2385.
- [69] P. Barnier, F. Thévenot, *Int. J. High Technol. Ceram.* **2** (1986) 291–307.
- [70] W. Hu, J. Xiang, S. Liu, Y. Zhang, C. Chen, P. Wang, et al., *Inorg. Chem.* **51** (2012) 5164–5172.
- [71] M. Achour, A. Pialoux, M. Dodé, *Rev. Int. Hautes Températures Réfract.* **12** (1975) 281–287.
- [72] V.I. Zhelankin, V.S. Kutsev, B.F. Ormont, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. **33** (1959).

- [73] A.N. Kornilov, N.V. Chelovskaya, V.I. Zhelankin, G.P. Shveikin, *J. Chem. Thermodyn.* **9** (1977) 629–642.
- [74] K. Constant, P.D.R. Kieffer, P. Ettmayer, *Monatshefte Für Chem. Chem. Mon.* **106** (1975) 973–981.
- [75] J.-X. Liu, Y.-M. Kan, G.-J. Zhang, *J. Am. Ceram. Soc.* **93** (2010) 980–986.
- [76] C.J. Howard, T.M. Sabine, F. Dickson, *Acta Crystallogr. B.* **47** (1991) 462–468.
- [77] M. Horn, C.F. Schwebdtfeger, E.P. Meagher, *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **136** (1972) 273–281.
- [78] L. Pauling, J.H. Sturdivant, *Z. Für Krist.* **68** (1928) 239–256.
- [79] H. Zhang, J.F. Banfield, *J. Mater. Chem.* **8** (1998) 2073–2076.
- [80] J. Kim, K.C. Song, S. Foncillas, S.E. Pratsinis, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 2863–2872.
- [81] M. Hirano, C. Nakahara, K. Ota, O. Tanaike, M. Inagaki, *J. Solid State Chem.* **170** (2003) 39–47.
- [82] J.L. Murray, H.A. Wriedt, *Bull. Alloy Phase Diagr.* **8** (1987) 148–165.
- [83] F.W. Vahldiek, *J. Common Met.* **11** (1966) 99–110.
- [84] M. Batzill, E.H. Morales, U. Diebold, *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 026103.
- [85] S. Andersson, B. Collén, U. Kuylensstierna, A. Magnéli, *Acta Chem. Scand.* **11** (1957) 1641–1652.
- [86] S. Andersson, B. Collén, G. Kruuse, U. Kuylensstierna, A. Magnéli, H. Pestmalis, et al., *Acta Chem. Scand.* **11** (1957) 1653–1657.
- [87] A. Magnéli, N. Hofman-Bang, P. Gjertsen, *Acta Chem. Scand.* **2** (1948) 501–517.
- [88] A. Magnéli, B. Barfod, P. Gjertsen, *Acta Chem. Scand.* **2** (1948) 861–871.
- [89] S. Åsbrink, A. Magnéli, *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 575–581.
- [90] M. Onoda, *J. Solid State Chem.* **136** (1998) 67–73.
- [91] M. Marezio, P.D. Dernier, *J. Solid State Chem.* **3** (1971) 340–348.
- [92] S. Andersson, D.H. Templeton, S. Rundqvist, E. Varde, G. Westin, *Acta Chem. Scand.* **14** (1960) 1161–1172.
- [93] Y. Le Page, P. Strobel, *J. Solid State Chem.* **44** (1982) 273–281.
- [94] L.A. Bursill, B.G. Hyde, *Prog. Solid State Chem.* **7** (1972) 177–253.
- [95] D. Wang, Y. Guo, K. Liang, K. Tao, *Sci. China Ser. Math.* **42** (1999) 80–86.
- [96] G. Teufer, *Acta Crystallogr.* **15** (1962) 1187–1187.
- [97] E.C. Subbarao, H.S. Maiti, K.K. Srivastava, *Phys. Status Solidi A.* **21** (1974) 9–40.
- [98] D.M. Gilles Trolliard, *Z. Für Krist.* **226** (2011) 264–290.
- [99] W.H. Rhodes, *J. Am. Ceram. Soc.* **64** (1981) 19–22.
- [100] P. Li, I.-W. Chen, J.E. Penner-Hahn, *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (1994) 118–128.
- [101] D.L. Porter, A.H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.* **62** (1979) 298–305.
- [102] J. Adam, M.D. Rogers, *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 951–951.
- [103] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A.* **32** (1976) 751–767.
- [104] S.L. Dole, R.W. Scheidecker, L.E. Shiers, M.F. Berard, O. Hunter Jr., *Mater. Sci. Eng.* **32** (1978) 277–281.
- [105] I.A. El-Shanshoury, V.A. Rudenko, I.A. Ibrahim, *J. Am. Ceram. Soc.* **53** (1970) 264–268.
- [106] V.B. Glushkova, M.V. Kravchinskaya, *Ceram. Int.* **11** (1985) 56–65.
- [107] G.B. Senft, V.S. Stubican, *Mater. Res. Bull.* **18** (1983) 1163–1170.
- [108] J.E. Jaffe, R.A. Bachorz, M. Gutowski, *Phys. Rev. B.* **72** (2005) 144107.
- [109] R. Ruh, P.W.R. Corfield, *J. Am. Ceram. Soc.* **53** (1970) 126–129.
- [110] E.G. Acheson, *J. Frankl. Inst.* **136** (1893) 279–289.
- [111] H. Moissan, *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences.* **7** (1895) 290–296.

- [112] L.R. Brantley, A.O. Beckman, *J. Am. Chem. Soc.* **52** (1930) 3956–3962.
- [113] G. Meerson, O.E. Krein, **25** (1952) 143–156.
- [114] V.S. Kutsev, B.F. Ormont, **104** (1955) 597–601.
- [115] G.V. Samsonov, Intermediate stages of the reactions in the formation of carbides of titanium, zirconium, vanadium, niobium and tantalum, Oak Ridge, Tenn., 1965.
- [116] L.-M. Berger, P. Ettmayer, B. Schultrich, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **12** (1993) 161–172.
- [117] P. Lefort, A. Maitre, P. Tristant, *J. Alloys Compd.* **302** (2000) 287–298.
- [118] A. Maitre, D. Tetard, P. Lefort, *J. Eur. Ceram. Soc.* **20** (2000) 15–22.
- [119] G.-G. Lee, B.-K. Kim, *Mater. Trans. - JIM.* **44** (2003) 2145–2150.
- [120] J. David, G. Trolliard, A. Maître, *Acta Mater.* **61** (2013) 5414–5428.
- [121] R.W. Stewart, I.B. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.* **50** (1967) 176–181.
- [122] S. Shimada, M. Kozeki, *J. Mater. Sci.* **27** (1992) 1869–1875.
- [123] S. Shimada, *J. Mater. Sci.* **31** (1996) 673–677.
- [124] M. Reichle, J.J. Nickl, *J. Common Met.* **27** (1972) 213–236.
- [125] A. Bellucci, D. Gozzi, T. Kimura, T. Noda, S. Otani, *J. Am. Ceram. Soc.* **86** (2003) 2116–2121.
- [126] H. Kiyono, S. Shimada, K. Sugawara, A. Christensen, *Solid State Ion.* **160** (2003) 373–380.
- [127] A. Bellucci, F. Di Pascasio, *Thin Solid Films.* **405** (2002) 1–10.
- [128] A. Bellucci, D. Gozzi, A. Latini, *Solid State Ion.* **172** (2004) 369–375.
- [129] D. Gozzi, G. Cascino, S. Loreti, C. Minarini, S. Shimada, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) J15.
- [130] S. Shimada, T. Onuma, H. Kiyono, M. Desmaison, *J. Am. Ceram. Soc.* **89** (2006) 1218–1225.
- [131] W.W. Webb, J.T. Norton, C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.* **103** (1956) 112–117.
- [132] N.F. Macdonald, C.E. Ransley, *Powder Metall.* **2** (1959) 172–176.
- [133] R.F. Voitovich, É.A. Pugach, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* **11** (1972) 132–136.
- [134] V.A. Lavrenko, L.A. Glebov, A.P. Pomitkin, V.G. Chuprina, T.G. Protsenko, *Oxid. Met.* **9** (1975) 171–179.
- [135] I.L. Shabalin, V.M. Vishnyakov, D.J. Bull, S.G. Keens, L.F. Yamshchikov, L.I. Shabalin, *J. Alloys Compd.* **472** (2009) 373–377.
- [136] G.A. Meerson, G.V. Samsonov, *J. Appl. Chim USSR.* **25** (1952) 823–826.
- [137] V.S. Kutsev, B.F. Ormont, V.A. Epelbaum, *Doklady Akad. Nauk SSSR.* **104** (1955) 567–570.
- [138] A. Maitre, P. Lefort, *Solid State Ion.* **104** (1997) 109–122.
- [139] M. Gendre, Approche des mécanismes de synthèse par carboréduction et de frittage « flash » de l’oxycarbure de zirconium, Thèse de doctorat, 2010.
- [140] J. David, Étude des mécanismes de réduction carbothermique d’oxydes métalliques du groupe IV par MET : Apport de précurseurs de type polymères de coordination, Thèse de doctorat, 2013.
- [141] J. David, G. Trolliard, M. Gendre, A. Maître, *J. Eur. Ceram. Soc.* **33** (2013) 165–179.
- [142] R.F. Voitovich, É.A. Pugach, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* **12** (1973) 916–921.
- [143] G.A. Rama Rao, V. Venugopal, *J. Alloys Compd.* **206** (1994) 237–242.
- [144] S. Shimada, *Solid State Ion.* **141–142** (2001) 99–104.
- [145] R.W. Bartlett, M.E. Wadsworth, I.B. Cutler, *Trans. Metall. Soc.* **227** (1963) 467–472.
- [146] V.A. Zhilyaev, Y.G. Zainulin, S.I. Alyamovskii, G.P. Shveikin, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* **11** (1972) 632–636.
- [147] A. Bellucci, D. Gozzi, T. Kimura, T. Noda, S. Otani, *Surf. Coat. Technol.* **197** (2005) 294–302.

- [148] A.K. Kuriakose, J.L. Margrave, *J. Electrochem. Soc.* **111** (1964) 827–831.
- [149] B. Matović, B. Babić, D. Bučevac, M. Čebela, V. Maksimović, J. Pantić, et al., *Ceram. Int.* **39** (2013) 719–723.
- [150] A.M. Abdelkader, D.J. Fray, *J. Eur. Ceram. Soc.* **32** (2012) 4481–4487.
- [151] F. Réjasse, G. Trolliard, O. Rapaud, A. Maître, J. David, *RSC Adv.* **5** (2015) 45341–45350.
- [152] C.B. Barger, R.C. Benson, *Surf. Coat. Technol.* **36** (1988) 111–115.
- [153] S. Shimada, M. Inagaki, K. Matsui, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 2671–2678.
- [154] J.B. Berkowitz-Mattuck, *J. Electrochem. Soc.* **113** (1966) 908–914.
- [155] E.L. Courtright, J.T. Prater, G.R. Holcomb, G.R.S. Pierre, R.A. Rapp, *Oxid. Met.* **36** (1991) 423–437.
- [156] W. Jander, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **163** (1927) 1–30.
- [157] A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* **23** (1988) 447–452.
- [158] J. Rodríguez-Carvajal, *Phys. B Condens. Matter.* **192** (1993) 55–69.
- [159] O. Masson, (2008). <http://www.esrf.eu/computing/scientific/PEAKOC/MAIN.htm>.
- [160] K. Inoue, US Patent, n o 3 241 956, 1966.
- [161] K. Inoue, US Patent, n o 3 250 892, 1966.
- [162] S.-X. Song, Z. Wang, G.-P. Shi, *Ceram. Int.* **39** (2013) 1393–1396.
- [163] U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, Z.A. Munir, *Mater. Sci. Eng. A.* **407** (2005) 24–30.
- [164] K. Vanmeensel, A. Laptev, J. Hennicke, J. Vleugels, O. Vanderbiest, *Acta Mater.* **53** (2005) 4379–4388.
- [165] S. Gu, X. Zhang, L. Wang, X. Gan, Z. Shen, W. Jiang, *J. Eur. Ceram. Soc.* **35** (2015) 1599–1603.
- [166] T. Voisin, L. Durand, N. Karnatak, S. Le Gallet, M. Thomas, Y. Le Berre, et al., *J. Mater. Process. Technol.* **213** (2013) 269–278.
- [167] SSUB5 v5.1, developed by SGTE: <http://www.sgte.org/>, provided by Thermo-Calc AB: <http://www.thermocalc.com/products-services/databases/thermodynamic/>, n.d.
- [168] B. Jiang, N. Hou, S. Huang, G. Zhou, J. Hou, Z. Cao, et al., *J. Solid State Chem.* **204** (2013) 1–8.
- [169] J.-O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi, B. Sundman, *Calphad.* **26** (2002) 273–312.
- [170] S.-L. Chen, S. Daniel, F. Zhang, Y.A. Chang, X.-Y. Yan, F.-Y. Xie, et al., *Calphad.* **26** (2002) 175–188.
- [171] C.W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S.A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, et al., *Calphad.* **33** (2009) 295–311.
- [172] A.T. Dinsdale, *Calphad.* **15** (1991) 317–425.
- [173] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **30** (1944) 244–247.
- [174] G. Inden, *Phys. BC.* **103** (1981) 82–100.
- [175] O. Redlich, A.T. Kister, *Ind. Eng. Chem.* **40** (1948) 345–348.
- [176] H.L. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman, *Computational thermodynamics: the CALPHAD method*, Cambridge University Press, 2007.
- [177] M. Hillert, *J. Alloys Compd.* **320** (2001) 161–176.
- [178] B. Sundman, J. Ågren, *J. Phys. Chem. Solids.* **42** (1981) 297–301.
- [179] N. Saunders and A.P. Miodownik, ed., in: Pergamon Mater. Ser., Pergamon, 1998: pp. 91–126.
- [180] A.D. Pelton, M. Blander, *Calphad.* **12** (1988) 97–108.
- [181] M. Hillert, B. Jansson, B. Sundman, J. Ågren, *Metall. Trans. A.* **16** (1985) 261–266.
- [182] A. Fernández Guillermet, *J. Alloys Compd.* **217** (1995) 69–89.
- [183] P. Gustafson, *Carbon.* **24** (1986) 169–176.
- [184] L.M. Adelsberg, L.H. Cadoff, J.M. Tobin, *Trans AIME.* **236** (1966) 972–977.

- [185] E.K. Storms, J. Griffin, *High. Temp. Sci.* **5** (1973) 291–310.
- [186] Y.N. Vil'k, S.S. Ordan'yan, R.G. Avarbe, A.I. Avgustinik, T.P. Ryzhkova, Y.A. Omel'chenko, *J. Appl. Chem. USSR.* **38** (1965) 1472–1476.
- [187] P.Y. Chevalier, E. Fischer, *J. Nucl. Mater.* **257** (1998) 213–255.
- [188] P.-Y. Chevalier, E. Fischer, B. Cheynet, *Calphad.* **28** (2004) 15–40.
- [189] C. Wang, M. Zinkevich, F. Aldinger, *Calphad.* **28** (2004) 281–292.
- [190] R. Arroyave, L. Kaufman, T.W. Eagar, *Calphad.* **26** (2002) 95–118.
- [191] M. Chen, B. Hallstedt, L.J. Gauckler, *Solid State Ion.* **170** (2004) 255–274.
- [192] O.R.J. Ackermann, S.P. Garg, E.G. Rauh, *J. Am. Ceram. Soc.* **60** (1977) 341–345.
- [193] W.-E. Wang, D.R. Olander, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1993) 1242–1248.
- [194] E. Gebhardt, H.-D. Seghezzi, W. Dürrschnabel, *J. Nucl. Mater.* **4** (1961) 255–268.
- [195] B. Holmberg, A. Magneli, *Acta Chem. Scand.* **12** (1958) 1341.
- [196] R.J. Ackermann, S.P. Garg, E.G. Rauh, *J. Am. Ceram. Soc.* **61** (1978) 275–276.
- [197] E.G. Rauh, S.P. Garg, *High Temp. Sci.* **14** (1981) 121–134.
- [198] R.F. Domagala, D.J. McPherson, *J. Metals TRANS AIME.* (2013) 238.
- [199] H. Bittermann, P. Rogl, *J. Phase Equilibria.* **18** (1997) 344–356.
- [200] R.G. Avarde, A.I. Avgustinik, Y.N. Vil'k, *Zh. Prikl. Khim.* **35** (1962) 1976–1980.
- [201] H. Kato, M. Copeland, USBM-U-921, U.S. Atomic Energy Comm., 12-13 (1962); USBM-U-952, U.S. Atomic Energy Comm., 14-16 (1962); USBM-U-978, U.S. Atomic Energy Comm., 5-7 (1962); USBM-U-1001, U.S. Atomic Energy Comm., 7-8 (1962); USBM-U-1031, U.S. Atomic Energy Comm., 19-21 (1963); U.S. Atomic Energy Comm., USBM-U-1057, U.S. Atomic Energy Comm., 14-19 (1963), n.d.
- [202] R.V. Sara, *Trans. Metall. Soc. AIME.* **233** (1961) 1683–1691.
- [203] D.K. Deardorff, M.I. Copeland, R.P. Adams, The Hafnium-carbon Phase Diagram, Bureau of Mines, 1967.
- [204] D. Shin, R. Arróyave, Z.-K. Liu, *Calphad.* **30** (2006) 375–386.
- [205] R.F. Domagala, R. Rush, *Amer. Soc. Metals, Trans Quart.* **58** (1965) 164–175.
- [206] E. Rudy, P. Stecher, *J. Common Met.* **5** (1963) 78–89.
- [207] H.J. Seifert, H.L. Lukas, G. Petzow, *J. Phase Equilibria.* **17** (1996) 24–35.
- [208] S. Jonsson, *Z. Fuer Met. Res. Adv. Tech.* **87** (1996) 703–712.
- [209] L.F.S. Dumitrescu, M. Hillert, B. Sundman, *Z. Für Met.* **90** (1999) 534–541.
- [210] R.L. Bickerdike, G. Hughes, *J. Common Met.* **1** (1959) 42–49.
- [211] F.J.J. van Loo, G.F. Bastin, *Metall. Trans. A.* **20** (1989) 403–411.
- [212] R.I. Jaffee, *Prog. Met. Phys.* **7** (1958) 65–163.
- [213] F.C. Wagner, E.J. Bucur, M.A. Steinberg, *Trans. ASM.* **48** (1956) 742–761.
- [214] N. Saunders, L. Chandrasekaran, *J. Phase Equilibria.* **13** (1992) 612–619.
- [215] M. Pajunen, J. Kivilahti, *Zeitschrift fuer Metallkunde.* **83** (1992) 17–20.
- [216] E. Fischer, *J. Phase Equilibria.* **18** (1997) 338–343.
- [217] B.-J. Lee, N. Saunders, *Z. Für Met.* **88** (1997) 152–161.
- [218] P. Waldner, G. Eriksson, *Calphad Comput. Coupling Phase Diagr. Thermochem.* **23** (1999) 189–218.
- [219] M. Cancarevic, M. Zinkevich, F. Aldinger, *Calphad.* **31** (2007) 330–342.
- [220] M. Hampl, R. Schmid-Fetzer, *Int. J. Mater. Res.* **106** (2015) 439–453.
- [221] P.G. Wahlbeck, P.W. Gilles, *J. Am. Ceram. Soc.* **49** (1966) 180–183.
- [222] V.R. Porter, Thèse de doctorat, 1965.
- [223] E. Volf, S.S. Tolkachev, *Ser; Fiz. Khim.* **2** (1959) 87–92.
- [224] R. Tetot, C. Picard, G. Boureau, P. Gerdanian, *J. Chem. Phys.* **69** (1978) 326–331.
- [225] R.I. Jaffee, H.R. Odgen, D.J. Maykuth, *Trans. Metall. AIME.* **188** (1950) 1261–1266.
- [226] G. Boureau, P. Gerdanian, *Acta Metall.* **24** (1976) 717–723.
- [227] E.S. Makarov, L.M. Kuznetsov, I.I. Kozhina, *Zh. Strukt. Khim.* **2** (1960) 170–177.

- [228] I. Koncz, M. Koncz-Deri, *Period. Polytech.* **1** (1957) 67–87.
- [229] T.H. Schofield, A.E. Bacon, *J. Ins. Met.* **84** (1955) 47–53.
- [230] E.S. Bumps, H.D. Kessler, M. Hanssen, *Trans. ASM.* **45** (1953) 1008–1028.
- [231] A. Jostsons, P. McDougall, *Proc. Int. Conf. Sci. Technol. Apply, Titanium, London.* (1968) 745–763.
- [232] I.I. Kornilov, V.V. Glazova, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **15** (1966) 12–17.
- [233] A.E. Jenkins, H.W. Worner, *J. Ins. Met.* **80** (1951) 157–166.
- [234] R.J. Wasilewski, G.L. Kehl, *J. Ins. Met.* **83** (1954) 94–104.
- [235] K. Suzuki, K. Sambongi, *Tetsu to Hagane.* **58** (1972) 1579–1593.
- [236] H. Nishimura, H. Kimura, *J. Jpn. Inst. Met.* **20** (1956) 524–532.
- [237] N.P. Slyusar, A. Krivorotenko, E. Fomichev, A. Kalashnik, V. Bondarenko, *High. Temp.* **11** (1973) 190–192.
- [238] G. Brauer, W. Littke, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **16** (1960) 67–76.
- [239] C. Wang, M. Zinkevich, F. Aldinger, *Calphad.* **28** (2004) 281–292.
- [240] Z. Cao, W. Xie, I.H. Jung, G. Du, Z. Qiao, *Metall. Mater. Trans. B.* **46** (2015) 1782–1801.
- [241] J. Vicens, J.L. Chermant, *Rev. Chim. Miner.* **9** (1972) 557–567.
- [242] Y. Yashimoto, K. Koyama, K. Suzuki, A. Nanyoshi, *J. Jpn. Soc. Powder Metall.* **36** (1989) 302–305.
- [243] Y. Yashimoto, S. Ohmori, K. Koyama, *J. High. Temp. Soc.* **7** (1981) 209–216.
- [244] G.D. Bogolamov, S.L. Alyamovskii, G.P. Shveinin, V.D. Lyubimov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **6** (1970) 1405–1408.

Annexes

Annexe 1

Principe général de la diffraction des rayons X

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques pouvant être générés à partir d'un filament de tungstène chauffé par un courant électrique. Accélérés par une différence de potentiel en direction d'une anti-cathode de cuivre, ces électrons ont alors une énergie suffisante pour arracher les électrons des couches internes des atomes de l'anti-cathode. Le retour à l'état fondamental des atomes s'effectue ensuite par des cascades de désexcitation, les électrons des couches externes venant occuper les niveaux internes vacants des atomes. Chaque transition électronique correspond à l'émission d'un photon, les transitions les plus énergétiques produisant des photons situés dans la gamme de longueur d'onde des rayons X. La sélection d'un rayonnement monochromatique s'effectue ensuite en sortie du tube à rayons X à l'aide de filtres de nickel (sélection du doublet $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ par absorption préférentielle des raies $K\beta$) ou à l'aide d'un cristal monochromateur (sélection exclusive de la raie $K\alpha_1$).

L'interaction rayonnement-matière mise en jeu lors de la diffraction des rayons X repose sur les interactions élastiques liées à la diffusion cohérente (diffusion de Thomson) du rayonnement électromagnétique. Le rayonnement X interagit principalement avec le nuage électronique des atomes. Les solides cristallins sont constitués d'une répétition tridimensionnelle d'un motif élémentaire composé d'atomes définissant une maille cristalline. La diffusion cohérente des rayons X sur un réseau cristallin induit un phénomène d'interférences constructives qui est à l'origine du phénomène de diffraction. L'interférence constructive qui donne lieu à un maxima d'intensité diffractée ne se fait que pour certaines conditions particulières d'angle θ entre la direction du rayonnement et les plans atomiques (hkl) du cristal. Ces conditions sont décrites par la loi de Bragg :

$$2d_{(hkl)} \sin\theta = n\lambda$$

où $d_{(hkl)}$ représente la distance interréticulaire, θ l'angle de Bragg, λ la longueur d'onde du rayonnement et n l'ordre de la réflexion.



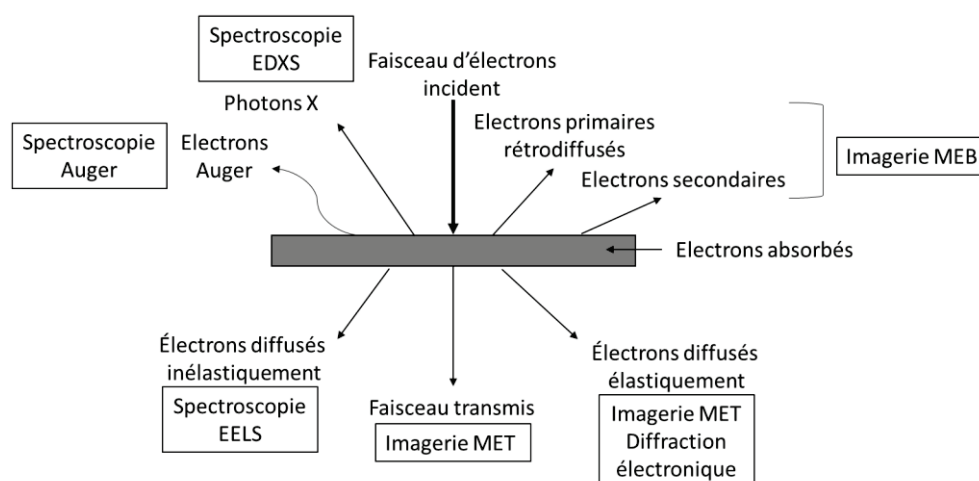
Annexe 2

Les interactions électrons-matières

Lorsqu'un électron pénètre dans la matière, il interagit non seulement avec le noyau mais également avec le cortège électronique des atomes. Il en résulte deux types d'interactions :

Les interactions élastiques : Dans ce cas, les électrons interagissent avec le potentiel électrostatique généré par le noyau de l'atome déviant leur trajectoire incidente. Le transfert d'énergie cinétique de l'électron vers l'atome étant faible (0,01 à 30 eV), son énergie n'est que très peu modifiée durant le phénomène de diffusion. Ce type d'interactions est à l'origine de la diffraction électronique.

Les interactions inélastiques : Dans ce cas, les électrons interagissent avec le cortège électronique des atomes et perdent de l'énergie qui transmise à la cible, se trouve alors dans un état excité. Ce type d'interactions induit plusieurs formes d'émissions : des électrons secondaires, des photons X ou encore des électrons Auger. Ce type d'interactions inélastiques a été mis à profit pour la spectrométrie des photons X, de tels dispositifs d'analyse équipant les microscopes électroniques à transmission (MET) ou à Balayage (MEB). Cette approche a permis d'effectuer des analyses chimiques locales des échantillons au moyen d'une sonde électronique. En l'absence de standard, ces analyses demeurent qualitatives.



Les différentes interactions électrons-matière et leurs techniques de caractérisation associées.

Annexe 3

L'imagerie conventionnelle en MET

Le schéma de montage d'un microscope électronique en transmission est représenté ci-dessous. Les électrons sont tout d'abord extraits d'un filament par chauffage (ou par effet de champ) puis accélérés par une forte différence de potentiel (tension d'accélération) au niveau du canon. Le faisceau traverse ensuite une série de lentilles électromagnétiques dites condenseurs, responsables de l'illumination de l'échantillon. Une fois celui-ci traversé, le faisceau d'électrons est repris par la lentille objective afin de créer une image intermédiaire. Cette image est de nouveau reprise par une troisième série de lentilles électromagnétiques qualifiées d'intermédiaires et de 'projecteur' dont le rôle est de former l'image définitive sur l'écran fluorescent situé au bas de la colonne.

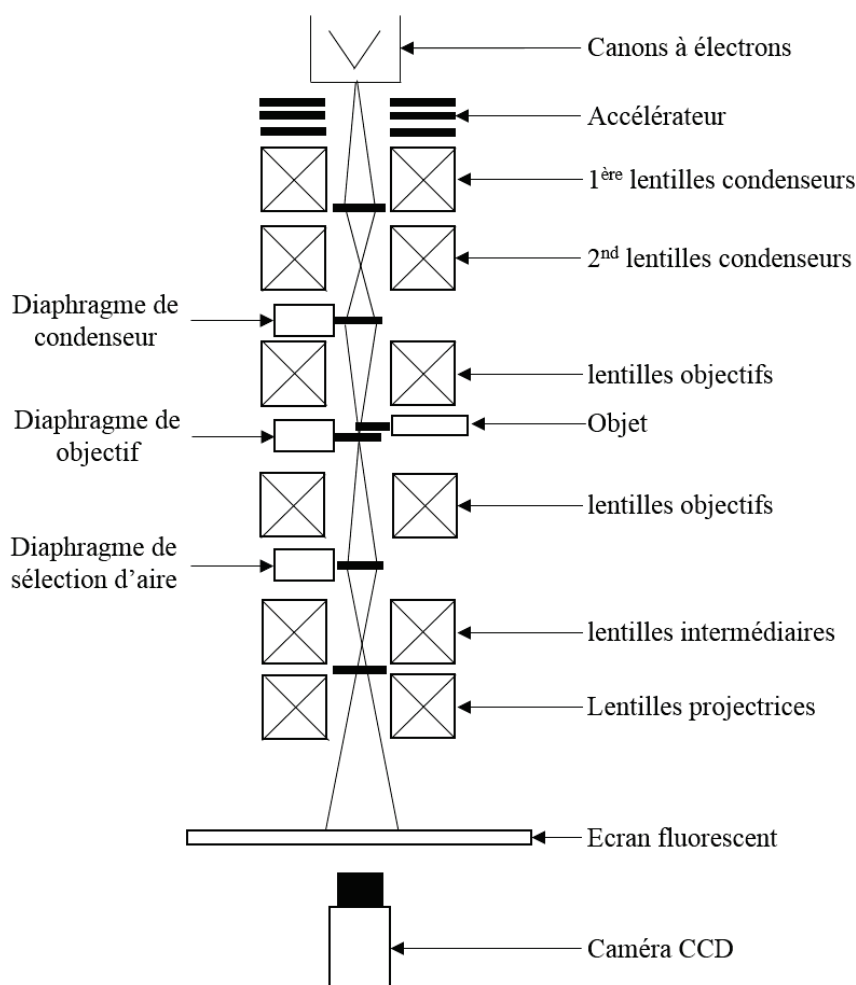


Schéma de principe d'une colonne de microscope électronique en transmission.

Annexe 4

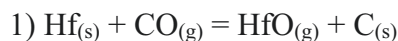
La diffraction électronique

Le mode de diffraction retenu dans le cadre de cette étude est celui de la diffraction en aire sélectionnée. Dans ce cas, l'insertion d'un diaphragme de sélection d'aire situé dans le plan image de la lentille objectif permet de sélectionner la zone « diffractante ». Le cliché de diffraction correspondant comporte alors des taches de diffraction dont l'intensité est moyennée car la zone de diffraction qui s'étale sur plusieurs centaines de nanomètres (> 500 nm) présente des variations d'orientation et d'épaisseur.

Les conditions de diffractions des électrons peuvent être définies à partir de la construction de la sphère d'Ewald dans l'espace réciproque. La longueur d'onde des électrons étant très faible ($\lambda = 0,00251$ nm pour une tension d'accélération de 200 kV), le rayon de cette sphère, défini comme inversement proportionnel à cette même longueur d'onde, est par conséquent très grand. De plus, l'interaction électron-matière étant une interaction de type coulombienne, l'épaisseur de l'échantillon ne doit pas excéder quelques centaines de nanomètres en microscopie conventionnelle et quelques centaines d'Angströms en microscopie haute résolution. Cette très faible épaisseur (nombre de mailles réduit) induit un relâchement très important des conditions de diffraction lié au facteur de forme, l'interférence constructive ne pouvant se faire de façon statistique (relâchement des conditions de Laue). En conséquence, les différents nœuds constituant le réseau réciproque se présentent sous la forme de bâtonnets allongés selon l'axe optique du microscope. Ainsi, de nombreux nœuds des strates inférieures interceptent la sphère d'Ewald et contribuent à la formation du diagramme de diffraction électronique se présentant sous la forme de tâches fines lors de l'observation d'un monocristal. En revanche, le diagramme de diffraction des électrons sera constitué de cercles concentriques (clichés de type Debye-Scherrer) lors de l'observation d'échantillons polycristallins. Un même cercle est alors constitué d'une multitude de taches de diffraction caractéristiques d'un plan cristallin particulier se trouvant en condition de diffraction. Dans le cas d'un échantillon amorphe, le diagramme de diffraction est constitué d'anneaux concentriques diffus.

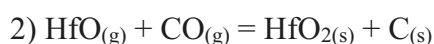
Annexe 5

Expression des constantes d'équilibre des réactions considérées lors de la construction du diagramme de volatilité du système Hf-C-O



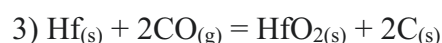
$$K_1 = P_{\text{HfO}} \cdot P_{\text{CO}}^{-1} \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{HfO}} = \text{Log } P_{\text{CO}} - \text{Log } K_1 \text{ avec } K_1 = 5,41$$

→ Droite de pente égale à 1



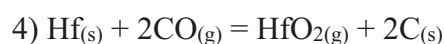
$$K_2 = P_0^2 \cdot P_{\text{HfO}}^{-1} \cdot P_{\text{CO}}^{-1} \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{HfO}} = -\text{Log } P_{\text{CO}} - 1,279 \text{ avec } K_2 = 11,279$$

→ Droite de pente égale à -1



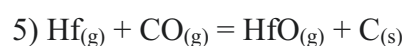
$$K_3 = P_0^2 \cdot P_{\text{CO}}^{-2} \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{CO}} = 2,066 \text{ avec } K_3 = 5,868$$

Si $P_{\text{CO}} > 10^{2,066}$ Pa, l'équilibre sera déplacé dans le sens de formation de l'hafnie, à l'inverse si $P_{\text{CO}} < 10^{2,066}$ Pa, la formation de l'hafnium métallique est favorisée.

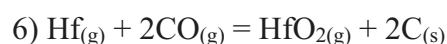


$$K_4 = P_{\text{HfO}_2} \cdot P_0 \cdot P_{\text{CO}}^{-2} \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{HfO}_2} = 2\text{Log } P_{\text{CO}} - 13,614 \text{ avec } K_4 = -8,614$$

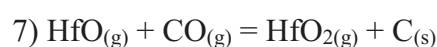
Droite de pente égale à 2



$K_5 = P_{\text{HfO}} \cdot P_0 \cdot P_{\text{Hf}}^{-1} \cdot P_{\text{CO}}^{-1}$. En posant $P_{\text{HfO}} = P_{\text{Hf}}$ on obtient le positionnement de la droite d'équilibre séparant les domaines d'existence de l'hafnium et du monoxyde d'hafnium gazeux soit pour $\text{Log } P_{\text{CO}} = 0,694$.

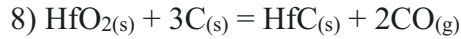


$K_6 = P_{\text{HfO}_2} \cdot P_0^2 \cdot P_{\text{Hf}}^{-1} \cdot P_{\text{CO}}^{-2}$ avec $K_6 = 1,103$. En posant $P_{\text{HfO}_2} = P_{\text{Hf}}$, on obtient la limite séparant les domaines d'existence de l'hafnium et de l'hafnie gazeux soit pour $\text{Log } P_{\text{CO}} = 4,45$. Toutefois, cette droite n'est pas prise en compte lors du tracé du diagramme de volatilité car celle-ci est située dans le domaine d'existence du monoxyde d'hafnium gazeux.

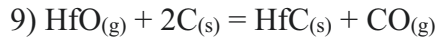


$K_7 = P_{\text{HfO}_2} \cdot P_0 \cdot P_{\text{HfO}}^{-1} \cdot P_{\text{CO}}^{-1}$ avec $K_7 = -3,203$. En posant $P_{\text{HfO}_2} = P_{\text{HfO}}$ on obtient le positionnement de la droite d'équilibre entre les domaines d'existence du monoxyde et du dioxyde d'hafnium gazeux soit pour $\text{Log } P_{\text{CO}} = 8,203$.

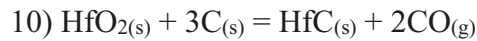




$K_8 = P_{\text{CO}}^2 \cdot P_0^2$ avec $K_8 = 0,035$ d'où $\text{Log } P_{\text{CO}} = 5,02$. Si $P_{\text{CO}} > 10^{5,02}$ Pa l'équilibre est déplacée dans le sens de formation du carbure d'hafnium, à l'inverse si $P_{\text{CO}} < 10^{5,02}$ Pa, la formation du l'hafnie est favorisée.



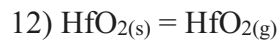
$K_9 = P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{HfO}}^{-1}$ avec $K_9 = 11,313$ d'où $\text{Log } P_{\text{HfO}} = \text{Log } P_{\text{CO}} - 11,313$.
Droite de pente égale à 1



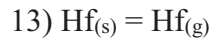
$K_{10} = P_{\text{CO}}^2 \cdot P_0^{-1} \cdot P_{\text{HfO}_2}^{-1}$ avec $K_{10} = 14,516$. D'où $\text{Log } P_{\text{HfO}_2} = 2\text{Log } P_{\text{CO}} - 19,516$
➔ Droite à ne pas tracer



$K_{11} = P_0 \cdot P_{\text{Hf}}^{-1}$ avec $K_{11} = 15,619$ d'où $\text{Log } P_{\text{Hf}} = -10,62$. Si $P_{\text{Hf}} > 10^{-10,62}$ Pa, l'équilibre tendra vers la synthèse du carbure. En revanche, si $P_{\text{Hf}} < 10^{-10,62}$ Pa il y a formation d'hafnium métallique.



$K_{12} = P_{\text{HfO}_2}/P_0$ avec $K_{12} = -14,48$ d'où $\text{Log } P_{\text{HfO}_2} = -9,48$. Si $P_{\text{HfO}_2} > 10^{-9,48}$ Pa, l'équilibre tendra vers la formation de l'hafnie sous forme solide, à l'inverse si $P_{\text{HfO}_2} < 10^{-9,48}$ Pa, il y a formation d'hafnie sous forme gazeuse.



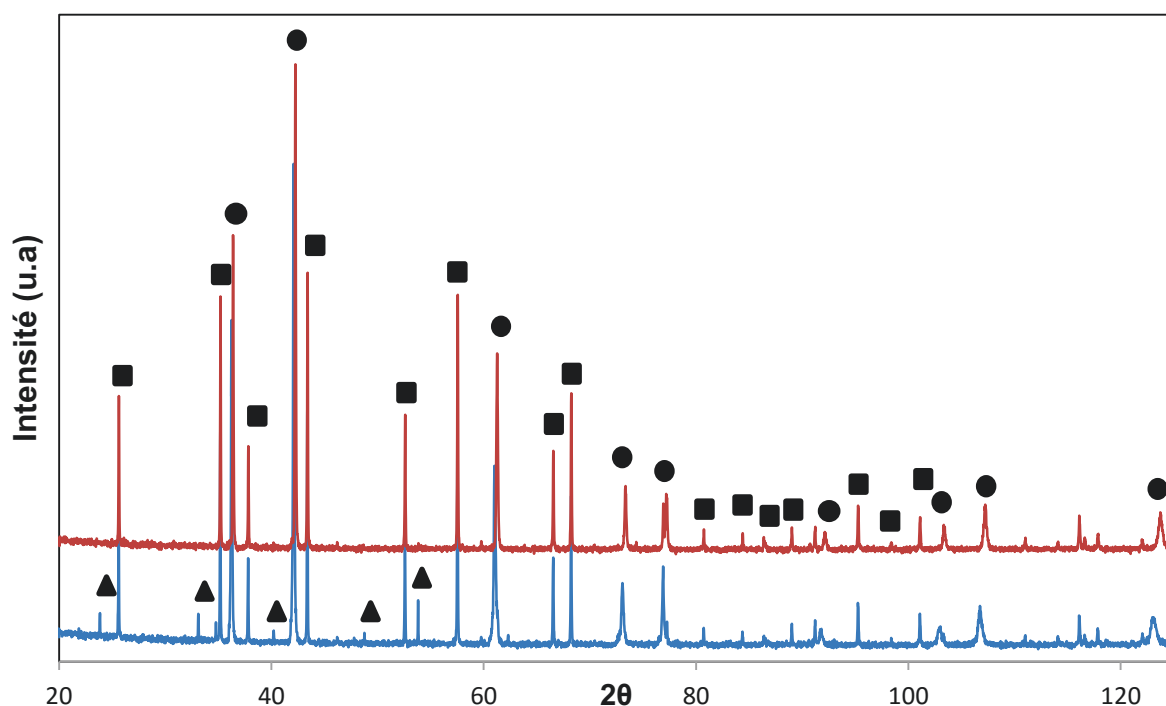
$K_{13} = P_{\text{Hf}}/P_0$ avec $K_{13} = -9,72$ d'où $\text{Log } P_{\text{Hf}} = -4,72$. Si $P_{\text{Hf}} > 10^{-4,72}$ Pa, l'équilibre sera déplacé dans le sens de la formation de l'hafnium métallique tandis que si $P_{\text{Hf}} < 10^{-4,72}$ Pa la formation d'hafnium gazeux sera favorisée.



Annexe 6

Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur un échantillon de $\text{TiC}_{0,40}\text{O}_{0,60}$ recuit et non recuit

La courbe bleue correspond au diagramme de diffraction obtenu sur l'échantillon de composition nominale $\text{TiC}_{0,40}\text{O}_{0,60}$ ayant subi un traitement thermique à 1500°C durant 4h. La courbe rouge est associée à ce même échantillon ayant subi un traitement thermique de recuit d'une durée de 4 heures à la même température. La phase oxycarbure de titane est indexée à partir de la fiche JCPDS 00-032-1383 du carbure de titane stœchiométrique (Ronds noirs). Le standard d'alumine est désigné par les carrés noirs. Enfin, le sous oxyde de Magnéli Ti_2O_3 signalée par les triangles noirs (Fiche JCPDS 00-043-1033) est observée au sein de l'échantillon n'ayant pas subi de traitement de recuit.



Annexe 7

Base de données thermodynamique utilisée pour modéliser le système ternaire C-O-Zr

```

ELEMENT /-      ELECTRON_GAS      0.0000E+00  0.0000E+00  0.0000E+00!
ELEMENT VA      VACUUM             0.0000E+00  0.0000E+00  0.0000E+00!
ELEMENT C       GRAPHITE            1.2011E+01  1.0540E+03  5.7400E+00!
ELEMENT O       1/2_MOLE_O2 (G)    1.5999E+01  4.3410E+03  1.0252E+02!
ELEMENT ZR      HCP_A3              9.1224E+01  5.5663E+03  3.9181E+01!

SPECIES O1ZR1      O1ZR1!
SPECIES O2          O2!
SPECIES O2ZR1      O2ZR1!
SPECIES O3          O3!
SPECIES ZR2        ZR2!

FUNCTION GOG        298.15 +243152.712-19.768354*T-21.1877899*T*LN(T)
+3.11926574E-04*T**2-4.47431091E-08*T**3-39429.2147*T**(-1); 1200 Y
+242775.758-18.0297811*T-21.3935718*T*LN(T)+2.63074035E-04*T**2
-2.10187475E-08*T**3+45566.4183*T**(-1); 4200 Y
+256153.267-62.6608011*T-15.9582301*T*LN(T)-7.22324717E-04*T**2
+1.25020998E-08*T**3-6179930.64*T**(-1); 8600 Y
+196006.198+33.6663286*T-26.6223022*T*LN(T)+1.34977973E-04*T**2
-6.53846644E-10*T**3+58777239.3*T**(-1); 20000 N !
FUNCTION GOOG       298.15 -7060.28827-49.1528321*T-22.5882961*T*LN(T)
-.00979479607*T**2+1.23530599E-06*T**3-71500.1156*T**(-1); 1100 Y
-13083.0019+25.0716161*T-33.6154863*T*LN(T)-.00118136362*T**2
+1.1634397E-08*T**3+510204.072*T**(-1); 3500 Y
+13373.0553-49.9667877*T-24.6523919*T*LN(T)-.00261917175*T**2
+5.98963371E-08*T**3-14469647.5*T**(-1); 8600 Y
-396106.347+609.10011*T-97.5368511*T*LN(T)+.00310820001*T**2
-2.39516164E-08*T**3+4.1383392E+08*T**(-1); 17000 Y
-146095.713+343.760498*T-69.6503482*T*LN(T)+.00174884163*T**2
-1.17280957E-08*T**3; 20000 N !
FUNCTION GOOOG      298.15 +131844.017-61.9932433*T-23.6380297*T*LN(T)
-.0332979659*T**2+6.04687914E-06*T**3+40072.2525*T**(-1); 700 Y
+115289.638+171.029111*T-59.2925239*T*LN(T)+.00154000821*T**2
-4.58189862E-07*T**3+1511599.41*T**(-1); 1400 Y
+57220.6359+657.072083*T-127.203238*T*LN(T)+.036802949*T**2
-3.88681108E-06*T**3+10816764*T**(-1); 2300 Y
+1148003.41-4854.52191*T+585.121822*T*LN(T)-.170713155*T**2
+7.48994642E-06*T**3-3.03539542E+08*T**(-1); 3400 Y
-1911361.54+6239.75943*T-781.526685*T*LN(T)+.101256603*T**2
-2.68098504E-06*T**3+9.8372401E+08*T**(-1); 4900 Y
-230688.021+1686.54018*T-242.714457*T*LN(T)+.0244378074*T**2
-6.26599166E-07*T**3; 6000 N !
FUNCTION GZRG       298.15 +574491.915+82.1041496*T-38.69111*T*LN(T)
+.01152846*T**2-1.693255E-06*T**3+270638.8*T**(-1); 700 Y
+583605.367-18.3660207*T-24.06106*T*LN(T)+.001743641*T**2
-5.94312333E-07*T**3-748947.5*T**(-1); 1300 Y
+581456.747-38.333425*T-20.46361*T*LN(T)-.002961084*T**2
+1.08391433E-07*T**3+526352.5*T**(-1); 2700 Y
+618360.125-154.27834*T-6.647343*T*LN(T)-.0046738955*T**2
+1.06833583E-07*T**3-15872340*T**(-1); 6600 Y

```

```

+491875.346+139.500851*T-40.68801*T*LN(T)-6.38357E-04*T**2
+1.79125333E-08*T**3+71496950*T**(-1); 10000 N !
FUNCTION GZR2G      298.15 +902278.676+40.4486131*T-37.13672*T*LN(T)
-3.2039655E-04*T**2-4.30605167E-09*T**3+85422.15*T**(-1); 3600 Y
+883632.57+64.2098674*T-39.33356*T*LN(T)-.001019669*T**2
+6.09799667E-08*T**3+14065805; 6000 N !
FUNCTION GO1ZR1G    298.15 +78625.3355-219.614015*T+4.87907453*T*LN(T)
-.0801192853*T**2+2.04447505E-05*T**3-105696.042*T**(-1); 700 Y
+49802.1324+307.467483*T-79.1244855*T*LN(T)+.0229560972*T**2
-2.41932799E-06*T**3+1589315.7*T**(-1); 1400 Y
+83859.7599+11.4627653*T-37.4808737*T*LN(T)+1.78726687E-04*T**2
-7.84728056E-08*T**3-3698206.99*T**(-1); 4500 N !
FUNCTION GO2ZR1G    298.15 -414401.47+31.5071944*T-42.6728679*T*LN(T)
-.0124176063*T**2+1.85761544E-06*T**3+294517.549*T**(-1); 1100 Y
-429486.833+182.002676*T-64.479478*T*LN(T)+.00273768107*T**2
-2.20194004E-07*T**3+2442191.43*T**(-1); 4500 N !
FUNCTION GO2ZR1L    298.15 -1031671.62+391.9331*T-69.6218*T*LN(T)
-.0037656*T**2+702910*T**(-1); 1478 Y
-1035025.34+450.83609*T-78.1*T*LN(T); 2208 Y
-1083380.54+641.362639*T-100*T*LN(T); 6000 N !
FUNCTION GHSERZR    130 -7827.595+125.64905*T-24.1618*T*LN(T)-
.00437791*T**2
+34971*T**(-1); 2128 Y
-26085.921+262.724183*T-42.144*T*LN(T)-1.342896E+31*T**(-9); 6000 N !
FUNCTION GO2ZR1F    298.15 -1113681+491.486437*T-80*T*LN(T); 6000 N !
FUNCTION GZRHCP     298.15 -7827.59469+125.64905*T-24.1618*T*LN(T)
-.00437791*T**2+34971*T**(-1); 2128 Y
-26085.9207+262.724183*T-42.144*T*LN(T)-1.34289552E+31*T**(-9); 6000
N !
FUNCTION GZRBCC     298.15 -525.538691+124.9457*T-25.607406*T*LN(T)
-3.40084E-04*T**2-9.7289735E-09*T**3+25233*T**(-1)-7.6142894E-11*T**4;
2128 Y
-30705.9547+264.284163*T-42.144*T*LN(T)+1.27605754E+32*T**(-9); 6000
N !
FUNCTION GO2ZR1M    298.15 -1126367.62+426.0761*T-69.6218*T*LN(T)
-.0037656*T**2+702910*T**(-1); 6000 N !
FUNCTION GHSERCC    298.15 -17368.441+170.73*T-24.3*T*LN(T)-4.723E-04*T**2
+2562600*T**(-1)-2.643E+08*T**(-2)+1.2E+10*T**(-3); 6000 N !
FUNCTION UN_ASS     298.15 +0; 300 N !

```

```

TYPE_DEFINITION % SEQ *!
DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !
DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA /- !

```

```

PHASE GAS:G % 1 1.0 !
CONSTITUENT GAS:G :O,O1ZR1,O2,O2ZR1,O3,ZR,ZR2 : !

```

```

PARAMETER G(GAS,O;0)                298.15 +GOG#; 6000 N REF0 !
PARAMETER G(GAS,O1ZR1;0)            298.15 +GO1ZR1G#; 4500 N REF0 !
PARAMETER G(GAS,O2;0)                298.15 +GOOG#; 6000 N REF0 !
PARAMETER G(GAS,O2ZR1;0)            298.15 +GO2ZR1G#; 4500 N REF0 !
PARAMETER G(GAS,O3;0)                298.15 +GOOOG#; 6000 N REF0 !
PARAMETER G(GAS,ZR;0)                298.15 +GZRG#; 6000 N REF0 !
PARAMETER G(GAS,ZR2;0)              298.15 +GZR2G#; 6000 N REF0 !

```

```

PHASE LIQUID:L % 1 1.0 !
CONSTITUENT LIQUID:L :C,O,O2ZR1,ZR : !

```

```

PARAMETER G(LIQUID,C;0)              298.15 +100000.559+146.1*T

```

```

-24.3*T*LN(T)-4.723E-04*T**2+2562600*T**(-1)-2.643E+08*T**(-2)
+1.2E+10*T**(-3); 6000 N REF0 !
  PARAMETER G(LIQUID,O;0) 298.15 -2648.9+31.44*T+.5*GOOG#;
6000 N REF0 !
  PARAMETER G(LIQUID,O2ZR1;0) 298.15 +GO2ZR1L#; 6000 N REF0 !
  PARAMETER G(LIQUID,ZR;0) 298.15 +10320.0953+116.568238*T
-24.1618*T*LN(T)-.00437791*T**2+34971*T**(-1)+1.6275E-22*T**7; 2128 Y
-8281.25969+253.812609*T-42.144*T*LN(T); 6000 N REF0 !
  PARAMETER G(LIQUID,C,ZR;0) 298.15 -305420.6+16.01676*T; 6000
N REF0 !
  PARAMETER G(LIQUID,C,ZR;1) 298.15 -39269.66; 6000 N REF0 !
  PARAMETER G(LIQUID,C,ZR;2) 298.15 +50000; 6000 N REF0 !
  PARAMETER G(LIQUID,O2ZR1,ZR;0) 298.15 -23653.07; 6000 N REF0 !
  PARAMETER G(LIQUID,O2ZR1,ZR;1) 298.15 -2599.65; 6000 N REF0 !
  PARAMETER G(LIQUID,O2ZR1,ZR;2) 298.15 -36782.35; 6000 N REF0 !

PHASE BCC_A2 % 2 1 3 !
  CONSTITUENT BCC_A2 :ZR : C,O,VA : !

  PARAMETER G(BCC_A2,ZR:C;0) 298.15 -142838.2+631.7121*T
-96.28173*T*LN(T)-.001856037*T**2-9.2968513E-08*T**3+2261356*T**(-1)
-7.933899E-09*T**3; 6000 N REF0 !
  PARAMETER G(BCC_A2,ZR:O;0) 298.15 -978407.6+332.0716*T
-18.267556*T*LN(T)+.001160192*T**2+6.4E-08*T**3+782500*T**(-1)+GZRBCC#
+1.5*GOOG#; 6000 N REF0 !
  PARAMETER G(BCC_A2,ZR:VA;0) 298.15 +GZRBCC#; 6000 N REF0 !
  PARAMETER G(BCC_A2,ZR:C,VA;0) 298.15 -223221.3; 6000 N REF0 !
  PARAMETER G(BCC_A2,ZR:O,VA;0) 298.15 -747917.32+137.65578*T;
6000 N REF0 !

PHASE FCC_A1 % 2 1 1 !
  CONSTITUENT FCC_A1 :ZR : C,O,VA : !

  PARAMETER G(FCC_A1,ZR:C;0) 298.15 -224784.9+297.0288*T
-48.14055*T*LN(T)-.001372273*T**2-1.015994E-07*T**3+517213*T**(-1)
-8.30054316E+08*T**(-3); 6000 N REF0 !
  PARAMETER G(FCC_A1,ZR:O;0) 298.15 -350000+30*T+GHSERZR#
+.5*GOOG#; 6000 N REF0 !
  PARAMETER G(FCC_A1,ZR:VA;0) 298.15 -227.595+124.74905*T
-24.1618*T*LN(T)-.00437791*T**2+34971*T**(-1); 2128 Y
-18485.921+261.824183*T-42.144*T*LN(T)-1.342896E+31*T**(-9); 6000 N REF0
!
  PARAMETER G(FCC_A1,ZR:C,VA;0) 298.15 -41870.2-35.70271*T
+6.042424*T*LN(T)-.001326472*T**2; 6000 N REF0 !
  PARAMETER G(FCC_A1,ZR:C,VA;1) 298.15 -81870.2-35.70271*T
+6.042424*T*LN(T)-.001326472*T**2; 6000 N REF0 !
  PARAMETER G(FCC_A1,ZR:C,O;0) 298.15 -34860.4718-49.9055707*T;
6000 N REF0 !

PHASE FCC_C1 % 3 1 2 1 !
  CONSTITUENT FCC_C1 :ZR : O,VA : O,VA : !

  PARAMETER G(FCC_C1,ZR:O:O;0) 298.15 +200000; 6000 N REF0 !
  PARAMETER G(FCC_C1,ZR:VA:O;0) 298.15 +100000; 6000 N REF0 !
  PARAMETER G(FCC_C1,ZR:O:VA;0) 298.15 +GO2ZR1F#; 6000 N REF0 !
  PARAMETER G(FCC_C1,ZR:VA:VA;0) 298.15 +50000+GZRHCF#; 6000 N
REF0 !
  PARAMETER G(FCC_C1,ZR:O,VA:VA;0) 298.15 -7357.49; 6000 N REF0 !

```

```

PARAMETER G(FCC_C1,ZR:O,VA:VA;1)          298.15 +2107.4; 6000 N REF0 !

PHASE GRAPHITE % 1 1.0 !
  CONSTITUENT GRAPHITE :C : !

PARAMETER G(GRAPHITE,C;0)                  298.15 +GHSECC#; 6000 N REF0 !

PHASE HCP_A3 % 2 1 .5 !
  CONSTITUENT HCP_A3 :ZR : C,O,VA : !

PARAMETER G(HCP_A3,ZR:C;0)                298.15 -115822.7+212.2971*T
-36.1565*T*LN(T)-.001375489*T**2-1.361587E-07*T**3+217131*T**(-1)
-1.9505689E+08*T**(-3); 6000 N REF0 !
PARAMETER G(HCP_A3,ZR:O;0)                298.15 -290871.56+101.92917*T
-7.139787*T*LN(T)+GZRHCP#+.25*GOOG#; 6000 N REF0 !
PARAMETER G(HCP_A3,ZR:VA;0)                298.15 +GZRHCP#; 6000 N REF0 !
PARAMETER G(HCP_A3,ZR:C,VA;0)              298.15 +3206.881; 6000 N REF0 !
PARAMETER G(HCP_A3,ZR:O,VA;0)              298.15 -28231.33+15.26992*T; 6000
N REF0 !
PARAMETER G(HCP_A3,ZR:O,VA;1)              298.15 -8645.05+2.91905*T; 6000 N
REF0 !

PHASE MONO % 1 1.0 !
  CONSTITUENT MONO :O2ZR1 : !

PARAMETER G(MONO,O2ZR1;0)                  298.15 +GO2ZR1M#; 6000 N REF0 !

PHASE TETRA % 1 1.0 !
  CONSTITUENT TETRA :O2ZR1 : !

PARAMETER G(TETRA,O2ZR1;0)                 298.15 -1121646.51+479.515703*T
-78.1*T*LN(T); 6000 N REF0 !

LIST_OF_REFERENCES
NUMBER SOURCE
!
```

Annexe 8

Base de données thermodynamique utilisée pour modéliser le système ternaire C-Hf-O

```

ELEMENT /-      ELECTRON_GAS      0.0000E+00  0.0000E+00  0.0000E+00!
ELEMENT VA      VACUUM             0.0000E+00  0.0000E+00  0.0000E+00!
ELEMENT C       GRAPHITE           1.2011E+01  1.0540E+03  5.7400E+00!
ELEMENT HF      HCP_A3             1.7849E+02  5.8450E+03  4.3560E+01!
ELEMENT O       GAS_1/2_MOLE_O2    1.5999E+01  4.3410E+03  1.0252E+02!

SPECIES HF+4      HF1/+4!
SPECIES HF1O1     HF1O1!
SPECIES HF1O2     HF1O2!
SPECIES O-2       O1/-2!
SPECIES O2        O2!
SPECIES O2-2      O2/-2!
SPECIES O3        O3!
SPECIES VA-2      VA1/-2!
SPECIES VA-4      VA1/-4!

FUNCTION F11148T   298.15 +617056.219-63.2709603*T-18.39562*T*LN(T)
-.0012918935*T**2-8.82478833E-07*T**3-52100.45*T**(-1); 700 Y
+620483.245-117.717981*T-9.924584*T*LN(T)-.010280685*T**2
+8.59787167E-07*T**3-299415.5*T**(-1); 1700 Y
+579429.545+154.489923*T-46.59529*T*LN(T)+.0043662005*T**2
-2.43450833E-07*T**3+8372780*T**(-1); 4200 Y
+774112.735-449.953417*T+26.29293*T*LN(T)-.007829545*T**2
+1.4093445E-07*T**3-89758000*T**(-1); 8800 Y
+240587.568+415.824682*T-69.61305*T*LN(T)-1.3868485E-04*T**2
+2.49491833E-08*T**3+4.6926785E+08*T**(-1); 10000 N !
FUNCTION F11183T   298.15 +62940.8071-40.9156148*T-28.3658*T*LN(T)
-.007276495*T**2+1.01958767E-06*T**3+58458.65*T**(-1); 700 Y
+59559.5027+19.378148*T-37.89078*T*LN(T)+.0036336835*T**2
-1.1975895E-06*T**3+247046.45*T**(-1); 1400 Y
+103760.564-342.615352*T+12.49522*T*LN(T)-.021788325*T**2
+1.198578E-06*T**3-6989295*T**(-1); 2600 Y
-28663.0213+312.032338*T-71.76128*T*LN(T)+.00184396*T**2
-3.57374E-08*T**3+31649665*T**(-1); 5700 Y
-41768.4312+310.198914*T-71.03452*T*LN(T)+.0012058915*T**2
-8.191305E-09*T**3+50801050*T**(-1); 10000 N !
FUNCTION F11203T   298.15 -229480.942+8.72983769*T-40.25422*T*LN(T)
-.01666109*T**2+2.97927E-06*T**3+237328.6*T**(-1); 700 Y
-238953.708+135.078913*T-59.39669*T*LN(T)+8.697345E-04*T**2
-9.73477667E-08*T**3+1130732*T**(-1); 2700 Y
-156234.064-146.3845*T-25.24511*T*LN(T)-.004732982*T**2
+3.490855E-08*T**3-34168770*T**(-1); 5000 Y
+60613.7736-782.454499*T+50.79205*T*LN(T)-.01648782*T**2
+3.73003333E-07*T**3-1.49192E+08*T**(-1); 6000 N !
FUNCTION OGAS      298.15 +243206.494-20.8612587*T-21.01555*T*LN(T)
+1.2687055E-04*T**2-1.23131283E-08*T**3-42897.09*T**(-1); 2950 Y
+252301.423-52.0847285*T-17.21188*T*LN(T)-5.413565E-04*T**2
+7.64520667E-09*T**3-3973170.5*T**(-1); 6000 N !
FUNCTION O2GAS     298.15 -6960.69252-51.1831473*T-22.25862*T*LN(T)
-.01023867*T**2+1.339947E-06*T**3-76749.55*T**(-1); 900 Y

```



```

-13136.0172+24.743296*T-33.55726*T*LN(T)-.0012348985*T**2
+1.66943333E-08*T**3+539886*T**(-1); 3700 Y
+14154.6461-51.4854586*T-24.47978*T*LN(T)-.002634759*T**2
+6.01544333E-08*T**3-15120935*T**(-1); 9600 Y
-314316.628+515.068037*T-87.56143*T*LN(T)+.0025787245*T**2
-1.878765E-08*T**3+2.9052515E+08*T**(-1); 18500 Y
-108797.175+288.483019*T-63.737*T*LN(T)+.0014375*T**2-9E-09*T**3
+.25153895*T**(-1); 20000 N !
FUNCTION O3GAS 298.15 +130696.944-37.9096651*T-27.58118*T*LN(T)
-.02763076*T**2+4.60539333E-06*T**3+99530.45*T**(-1); 400 Y
+114760.623+176.626736*T-60.10286*T*LN(T)+.00206456*T**2
-5.17486667E-07*T**3+1572175*T**(-1); 1300 Y
+49468.3958+710.094819*T-134.3696*T*LN(T)+.039707355*T**2
-4.10457667E-06*T**3+12362250*T**(-1); 2100 Y
+866367.075-3566.80563*T+421.2001*T*LN(T)-.1284109*T**2
+5.44768833E-06*T**3-2.1304835E+08*T**(-1); 2800 Y
+409416.384-1950.70834*T+223.4437*T*LN(T)-.0922361*T**2
+4.306855E-06*T**3-21589870*T**(-1); 3500 Y
-1866338.6+6101.13383*T-764.8435*T*LN(T)+.09852775*T**2
-2.59784667E-06*T**3+9.610855E+08*T**(-1); 4900 Y
+97590.0432+890.79836*T-149.9608*T*LN(T)+.01283575*T**2
-3.555105E-07*T**3-2.1699975E+08*T**(-1); 6000 N !
FUNCTION GGASCCT 298.15 +710430.933-17.7062919*T-20.97529*T*LN(T)
+1.998237E-04*T**2-3.34617167E-08*T**3+1680.6515*T**(-1); 3400 Y
+698015.711+2.57175186*T-23.05071*T*LN(T)-6.04604E-05*T**2
+6.74291667E-10*T**3+8558245*T**(-1); 10000 Y
+736197.571-32.7975309*T-19.44529*T*LN(T)-1.5396035E-04*T**2
-6.15402167E-11*T**3-56188350*T**(-1); 20000 N !
FUNCTION GHFO2 298.15 -1140482.96+414.221582*T-69.26978*T*LN(T)
-.00578349*T**2+1.18556783E-10*T**3+553972*T**(-1); 2100 Y
-1175625.83+641.774324*T-98.4*T*LN(T)+3.284007E-15*T**2
-1.716525E-19*T**3+5.40406E-06*T**(-1); 2793 Y
-1180094.63+656.070118*T-100*T*LN(T)+1.175826E-14*T**2
-4.54488667E-19*T**3+4.7303325E-05*T**(-1); 3073 Y
-1195459.63+701.222166*T-105*T*LN(T)+6.60493E-17*T**2-1.98101E-
21*T**3
+3.081755E-07*T**(-1); 6000 N !
FUNCTION GHSEROO 298.15 -3480.87-25.503038*T-11.136*T*LN(T)
-.005098888*T**2+6.61846E-07*T**3-38365*T**(-1); 1000 Y
-6568.763+12.65988*T-16.8138*T*LN(T)-5.95798E-04*T**2+6.781E-09*T**3
+262905*T**(-1); 3300 Y
-13986.728+31.259625*T-18.9536*T*LN(T)-4.25243E-04*T**2
+1.0721E-08*T**3+4383200*T**(-1); 6000 N !
FUNCTION GBCCHF 298.15 +5370.703+103.836026*T-22.8995*T*LN(T)
-.004206605*T**2+8.71923E-07*T**3-22590*T**(-1)-1.446E-10*T**4; 2506 Y
+1912456.77-8624.20573*T+1087.61412*T*LN(T)-.286857065*T**2
+1.3427829E-05*T**3-6.10085091E+08*T**(-1); 3000 N !
FUNCTION GHSERHF 298.15 -6987.297+110.744026*T-22.7075*T*LN(T)
-.004146145*T**2-4.77E-10*T**3-22590*T**(-1); 2506 Y
-1446776.33+6193.60999*T-787.536383*T*LN(T)+.1735215*T**2
-7.575759E-06*T**3+5.01742495E+08*T**(-1); 3000 N !
FUNCTION GHSERCC 298.15 -17368.441+170.73*T-24.3*T*LN(T)-4.723E-04*T**2
+2562600*T**(-1)-2.643E+08*T**(-2)+1.2E+10*T**(-3); 6000 N !
FUNCTION UN_ASS 298.15 +0; 300 N !

TYPE_DEFINITION % SEQ *!
DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !
DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA /- !

```

PHASE GAS:G % 1 1.0 !

```

CONSTITUENT GAS:G :C,HF,HF101,HF102,O,O2,O3 : !

PARAMETER G(GAS,C;0)      298.15 +GGASCCT#+RTLNP#; 6000 N REF1 !
PARAMETER G(GAS,HF;0)     298.15 +F11148T#+R#*T*LN(1E-05*P);6000 N REF0 !
PARAMETER G(GAS,HF101;0)  298.15 +F11183T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N REF0
!
PARAMETER G(GAS,HF102;0)  298.15 +F11203T#+R#*T*LN(1E-05*P); 6000 N REF0
!
PARAMETER G(GAS,O;0)      298.15 +OGAS#+RTLNP#; 6000 N REF4 !
PARAMETER G(GAS,O2;0)     298.15 +O2GAS#+RTLNP#; 6000 N REF5 !
PARAMETER G(GAS,O3;0)     298.15 +O3GAS#+RTLNP#; 6000 N REF6 !

PHASE IONIC_LIQUID:Y % 2 6 4 !
CONSTITUENT IONIC_LIQUID:Y :HF+4 : O-2,VA,C,O : !

PARAMETER G(IONIC_LIQUID,HF+4:O-2;0) 298.15 +2*GHFO2#+252000-86.798*T;
6000 N REF9 !
PARAMETER G(IONIC_LIQUID,HF+4:VA;0) 298.15 +20414.959+99.790933*T
-22.7075*T*LN(T)-.004146145*T**2-4.77E-10*T**3-22590*T**(-1); 1000 Y
+49731.499-149.91739*T+12.116812*T*LN(T)-.021262021*T**2
+1.376466E-06*T**3-4449699*T**(-1); 2506 Y
-4247.217+265.470523*T-44*T*LN(T); 3000 N REF9 !
PARAMETER G(IONIC_LIQUID,C;0) 298.15 +100000.559+146.1*T
-24.3*T*LN(T)-4.723E-04*T**2+2562600*T**(-1)-2.643E+08*T**(-2)
+1.2E+10*T**(-3); 6000 N REF1 !
PARAMETER G(IONIC_LIQUID,O;0) 298.15 +GHSEROO#-2648.9+31.44*T;
6000 N REF3 !
PARAMETER G(IONIC_LIQUID,HF+4:O-2,VA;0) 298.15 +50821+4.203*T; 6000 N
REF9 !
PARAMETER G(IONIC_LIQUID,HF+4:O-2,VA;1) 298.15 +420485-133.3*T; 6000 N
REF9 !
PARAMETER G(IONIC_LIQUID,HF+4:O-2,VA;2) 298.15 +30537; 6000 N REF9 !
PARAMETER G(IONIC_LIQUID,HF+4:VA,C;0) 298.15 -395564+42.9738*T; 3000 N
REF2 !
PARAMETER G(IONIC_LIQUID,HF+4:VA,C;1) 298.15 +67417.5; 3000 N REF2 !
PARAMETER G(IONIC_LIQUID,HF+4:VA,C;2) 298.15 +225427-44.5905*T; 3000 N
REF2 !
PARAMETER G(IONIC_LIQUID,HF+4:VA,C;3) 298.15 -231368+29.9471*T; 3000 N
REF2 !

TYPE_DEFINITION & GES A_P_D BCC_A2 MAGNETIC -1.0 4.00000E-01 !
PHASE BCC_A2 %& 2 1 3 !
CONSTITUENT BCC_A2 :HF : C,O,VA : !

PARAMETER G(BCC_A2,HF:C;0) 298.15 -75417.6+584.036*T
-90.8379*T*LN(T)-.00385324*T**2+2223284*T**(-1); 3000 N REF2 !
PARAMETER G(BCC_A2,HF:O;0) 298.15 +GBCCHF#+3*GHSEROO#-737857
+268.54*T; 6000 N REF9 !
PARAMETER G(BCC_A2,HF:VA;0) 298.15 +5370.703+103.836026*T
-22.8995*T*LN(T)-.004206605*T**2+8.71923E-07*T**3-22590*T**(-1)
-1.446E-10*T**4; 2506 Y
+1912456.77-8624.20573*T+1087.61412*T*LN(T)-.286857065*T**2
+1.3427829E-05*T**3-6.10085091E+08*T**(-1); 3000 N REF1 !
PARAMETER G(BCC_A2,HF:C,VA;0) 298.15 -435839; 3000 N REF2 !
PARAMETER G(BCC_A2,HF:O,VA;0) 298.15 -981440+20.349*T; 6000 N
REF9 !

PHASE C1_MO2 % 3 1 2 1 !

```

```

    CONSTITUENT C1_MO2 :HF+4 : O-2%,VA : O-2,VA% : !

    PARAMETER G(C1_MO2,HF+4:O-2:O-2;0) 298.15 +GHFO2#+GHSEEROO#+1000000;
    6000 N REF1 !
    PARAMETER G(C1_MO2,HF+4:VA:O-2;0) 298.15 +GHFO2#-GHSEEROO#+80*T;
    6000
    N REF1 !
    PARAMETER G(C1_MO2,HF+4:O-2:VA;0) 298.15 +GHFO2#+30000-
    12.1589689*T;
    6000 N REF1 !
    PARAMETER G(C1_MO2,HF+4:VA:VA;0) 298.15 +GHFO2#-2*GHSEEROO#; 6000 N
    REF1 !

    PHASE DIAMOND_A4 % 1 1.0 !
    CONSTITUENT DIAMOND_A4 :C,O : !

    PARAMETER G(DIAMOND_A4,C;0) 298.15 -16359.441+175.61*T
    -24.31*T*LN(T)-4.723E-04*T**2+2698000*T**(-1)-2.61E+08*T**(-2)
    +1.11E+10*T**(-3); 6000 N REF1 !
    PARAMETER G(DIAMOND_A4,O;0) 298.15 +GHSEEROO#+30000; 6000 N
    REF7 !

    TYPE_DEFINITION ' GES A_P_D FCC_A1 MAGNETIC -3.0 2.80000E-01 !
    PHASE FCC_A1 %' 2 1 1 !
    CONSTITUENT FCC_A1 :HF : C,O,VA : !

    PARAMETER G(FCC_A1,HF:C;0) 298.15 -226447+272.916*T
    -45.61482*T*LN(T)-.00299726*T**2+501495*T**(-1)-9.58263E+08*T**(-3); 3000
    N REF2 !
    PARAMETER G(FCC_A1,HF:O;0) 298.15 -230000+GHSEERHF#+10000
    -2.2*T+GHSEEROO#; 6000 N REF0 !
    PARAMETER G(FCC_A1,HF:VA;0) 298.15 +3012.703+108.544026*T
    -22.7075*T*LN(T)-.004146145*T**2-4.77E-10*T**3-22590*T**(-1); 2506 Y
    -1436776.33+6191.40999*T-787.536383*T*LN(T)+.1735215*T**2
    -7.575759E-06*T**3+5.01742495E+08*T**(-1); 3000 N REF1 !
    PARAMETER G(FCC_A1,HF:C,VA;0) 298.15 -102413+27.976*T; 3000 N
    REF2 !
    PARAMETER G(FCC_A1,HF:C,VA;1) 298.15 -151822+38.2048*T; 3000 N
    REF2 !
    PARAMETER G(FCC_A1,HF:C,O;0) 298.15 -257665.89+4.98131603*T;
    6000 N REF0 !

    PHASE GRAPHITE % 1 1.0 !
    CONSTITUENT GRAPHITE :C : !

    PARAMETER G(GRAPHITE,C;0) 298.15 +GHSEERCC#; 6000 N REF1 !

    TYPE_DEFINITION ( GES A_P_D HCP_A3 MAGNETIC -3.0 2.80000E-01 !
    PHASE HCP_A3 %( 2 1 .5 !
    CONSTITUENT HCP_A3 :HF : C,O,VA : !

    PARAMETER G(HCP_A3,HF:C;0) 298.15 -51407.9+192.576*T
    -34.064*T*LN(T)-.003139792*T**2+176580*T**(-1); 3000 N REF2 !
    PARAMETER G(HCP_A3,HF:O;0) 298.15 +GHSEERHF#+.5*GHSEEROO#
    -271214+41.56*T; 6000 N REF9 !
    PARAMETER G(HCP_A3,HF:VA;0) 298.15 +GHSEERHF#; 3000 N REF1 !
    PARAMETER G(HCP_A3,HF:C,VA;0) 298.15 -136694-9.91735*T; 3000 N

```

```

REF2 !
PARAMETER G(HCP_A3,HF:C,VA;1)          298.15 -145903; 3000 N REF2 !
PARAMETER G(HCP_A3,HF:C,VA;2)          298.15 -92238.7; 3000 N REF2 !
PARAMETER G(HCP_A3,HF:O,VA;0)          298.15 -31345; 6000 N REF9 !
PARAMETER G(HCP_A3,HF:O,VA;1)          298.15 -6272; 6000 N REF9 !

PHASE HF1O2_S % 1 1.0 !
CONSTITUENT HF1O2_S :HF1O2 : !

PARAMETER G(HF1O2_S,HF1O2;0)            298.15 +GHFO2#; 6000 N REF0 !

PHASE HF1O2_S2 % 1 1.0 !
CONSTITUENT HF1O2_S2 :HF1O2 : !

PARAMETER G(HF1O2_S2,HF1O2;0)            298.15 +GHFO2#+12000-
5.71428571*T;
6000 N REF0 !

LIST_OF_REFERENCES
NUMBER SOURCE
REF4 'O1<G> JANAF 1982; ASSESSMENT DATED 3/77 SGTE OXYGEN <MONATOMIC
GAS>, from SSUB'
REF5 'O2<G> T.C.R.A.S. Class: 1 OXYGEN <DIATOMIC GAS>, from SSUB'
REF6 'O3<G> T.C.R.A.S. Class: 4 OZONE <GAS>, from SSUB'
REF1 'PURE4 - SGTE Pure Elements (Unary) Database (Version 4.6),
developed by SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), 1991-20
REF9 'D. Shin, R. Arroyave, Z-K. Liu, Calphad 30, pp. 375-386
(2006) '
REF2 'H. Bittermann, P. Rogl, Calphad 18-4 (1997) 344-356'
REF3 'A T Dinsdale, SGTE Data for Pure Elements, Calphad 15(1991)4 p
317-425; also in NPL Report DMA(A)195 Rev. August 1990'
REF7 'B. Hallstedt, Calphad, 16 (1992), 53-61; Si-O'!
```

Annexe 9

Base de données thermodynamique utilisée pour modéliser le système ternaire C-O-Ti

ELEMENT	/-	ELECTRON_GAS	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00!
ELEMENT	VA	VACUUM	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00!
ELEMENT	C	GRAPHITE	1.2011E+01	1.0540E+03	5.7423E+00!
ELEMENT	O	1/2_MOLE_O2 (G)	1.5999E+01	4.3410E+03	1.0252E+02!
ELEMENT	TI	HCP	4.7880E+01	4.8100E+03	3.0648E+01!
SPECIES	C1O1		C1O1!		
SPECIES	C1O2		C1O2!		
SPECIES	C1TI1		C1TI1!		
SPECIES	C2		C2!		
SPECIES	C2O1		C2O1!		
SPECIES	C3		C3!		
SPECIES	C3O2		C3O2!		
SPECIES	C4		C4!		
SPECIES	C5		C5!		
SPECIES	C6O		C6O!		
SPECIES	O-2		O1/-2!		
SPECIES	O2		O2!		
SPECIES	O3		O3!		
SPECIES	O3TI2		O1.5TI1!		
SPECIES	O5TI3		O5TI3!		
SPECIES	O7TI4		O7TI4!		
SPECIES	TI+2		TI1/+2!		
SPECIES	TI+3		TI1/+3!		
SPECIES	TI+4		TI1/+4!		
SPECIES	TI2		TI2!		
SPECIES	TIO		O1TI1!		
SPECIES	TIO2		O2TI1!		
SPECIES	TIO3/2		O1.5TI1!		
SPECIES	VA-2		VA1/-2!		
FUNCTION	GGASCCT	298.15 +710430.933-17.7062919*T-20.97529*T*LN(T)			
		+1.998237E-04*T**2-3.34617167E-08*T**3+1680.6515*T**(-1); 3400 Y			
		+698015.711+2.57175186*T-23.05071*T*LN(T)-6.04604E-05*T**2			
		+6.74291667E-10*T**3+8558245*T**(-1); 10000 Y			
		+736197.571-32.7975309*T-19.44529*T*LN(T)-1.5396035E-04*T**2			
		-6.15402167E-11*T**3-56188350*T**(-1); 20000 N !			
FUNCTION	F4794T	298.15 -118162.143-23.1824004*T-25.84624*T*LN(T)			
		-.003281553*T**2-1.63612533E-07*T**3-55604.1*T**(-1); 800 Y			
		-122211.036+7.61017665*T-29.9366*T*LN(T)-.0027053115*T**2			
		+1.75559167E-07*T**3+541480.5*T**(-1); 2200 Y			
		-131274.213+62.1198833*T-37.17593*T*LN(T)-1.020237E-04*T**2			
		-6.44914833E-10*T**3+2724014*T**(-1); 6000 N !			
FUNCTION	F4815T	298.15 -404733.623-4.69677711*T-29.32959*T*LN(T)			
		-.01996358*T**2+2.45837833E-06*T**3+124430.9*T**(-1); 900 Y			
		-421187.23+168.064895*T-54.43846*T*LN(T)-.002556694*T**2			
		+1.34184133E-07*T**3+2179368*T**(-1); 2700 Y			
		-462626.164+339.502796*T-76.00339*T*LN(T)+.0026074805*T**2			
		-1.06680183E-07*T**3+17540465*T**(-1); 7600 Y			
		+322101.769-1097.44815*T+85.62125*T*LN(T)-.01226122*T**2			

```

+1.50875083E-07*T**3-7.00947E+08*T**(-1); 10000 N !
FUNCTION F4954T 298.15 +803005.137+419.915369*T-97.48141*T*LN(T)
+.08202995*T**2-1.97357E-05*T**3+690749.5*T**(-1); 500 Y
+826732.964-2.78397075*T-30.08349*T*LN(T)-.002621389*T**2
+8.30959667E-08*T**3-868501*T**(-1); 4300 Y
+850321.493-26.7776267*T-27.96957*T*LN(T)-.0019408995*T**2
+3.222655E-08*T**3-22380050*T**(-1); 12000 Y
+409662.376+520.53814*T-86.66656*T*LN(T)+.0015642485*T**2
-7.28093667E-09*T**3+6.04612E+08*T**(-1); 20000 N !
FUNCTION F5466T 298.15 +277813.193+28.9798334*T-37.78569*T*LN(T)
-.01453685*T**2+1.57701533E-06*T**3+112606.3*T**(-1); 1000 Y
+264063.563+160.518573*T-56.6296*T*LN(T)-.0026141425*T**2
+9.85593667E-08*T**3+2048364*T**(-1); 3500 Y
+234215.001+257.69025*T-68.43674*T*LN(T)-4.895632E-04*T**2
+2.485785E-08*T**3+16450450*T**(-1); 6000 N !
FUNCTION F5510T 298.15 +829826.554-14.7696351*T-32.21563*T*LN(T)
-.014548565*T**2+1.77806833E-06*T**3-100277.6*T**(-1); 1000 Y
+809388.444+179.25291*T-59.93982*T*LN(T)+.0025413955*T**2
-2.54139667E-07*T**3+2769455*T**(-1); 2800 Y
+959399.017-367.175865*T+7.286391*T*LN(T)-.010483215*T**2
+2.00694833E-07*T**3-58720050*T**(-1); 5100 Y
+645204.419+237.848566*T-60.73106*T*LN(T)-.0047721765*T**2
+1.3846755E-07*T**3+1.945987E+08*T**(-1); 8000 Y
-79243.2062+1580.27099*T-211.8741*T*LN(T)+.009202285*T**2
-1.030498E-07*T**3+8.44019E+08*T**(-1); 10000 N !
FUNCTION F5577T 298.15 -118237.391+100.762627*T-53.19108*T*LN(T)
-.030805495*T**2+3.59023833E-06*T**3+332492.95*T**(-1); 1000 Y
-150856.91+416.603392*T-98.47748*T*LN(T)-.0022049665*T**2
+1.09623667E-07*T**3+4818702*T**(-1); 3300 Y
-164679.617+482.276431*T-106.8785*T*LN(T)+2.986764E-05*T**2
+4.29362E-10*T**3+9089650*T**(-1); 6000 N !
FUNCTION F5587T 298.15 +1015583.43+114.927796*T-53.39543*T*LN(T)
-.01399763*T**2+8.26027167E-07*T**3+181008.25*T**(-1); 2500 Y
+937071.116+522.054721*T-106.1735*T*LN(T)+.0016641645*T**2
-4.03015E-08*T**3+21906740*T**(-1); 7000 Y
+974994.003+406.652032*T-92.4518*T*LN(T)-2.6888155E-04*T**2
+7.07303167E-09*T**3+7587140*T**(-1); 10000 N !
FUNCTION F5696T 298.15 +1028316.51+169.994576*T-62.97185*T*LN(T)
-.0317015*T**2+4.09694E-06*T**3+186275.3*T**(-1); 900 Y
+999750.247+470.150388*T-106.5965*T*LN(T)-.0014783715*T**2
+7.07236167E-08*T**3+3747842.5*T**(-1); 3500 Y
+990603.918+513.736611*T-112.1708*T*LN(T)-6.611165E-06*T**2
+1.10554567E-10*T**3+6565820*T**(-1); 10000 N !
FUNCTION F5719T 298.15 +2466802.51+88.4522193*T+10.293*T*LN(T)
-1.15472*T**2+1.77008333E-04*T**3+4621630*T**(-1); 800 Y
+1709986.12+9262.28939*T-1356.31*T*LN(T)-.0366229*T**2
+1.98371667E-06*T**3+84578000*T**(-1); 3300 N !
FUNCTION GGASO 298.15 +243248.2-20.9611*T-21.01*T*LN(T)+1.25E-04*T**2
-1.167E-08*T**3-45000*T**(-1); 3000 N !
FUNCTION GHSEROO 298.15 -3480.87-25.503038*T-11.1355*T*LN(T)
-.005098875*T**2+6.61845833E-07*T**3-38365*T**(-1); 1000 Y
-6568.763+12.659879*T-16.8138*T*LN(T)-5.957975E-04*T**2+6.781E-
09*T**3
+262905*T**(-1); 3300 Y
-13986.728+31.259624*T-18.9536*T*LN(T)-4.25243E-04*T**2
+1.0721E-08*T**3+4383200*T**(-1); 6000 N !
FUNCTION GGASO3 298.15 +121201.2+133.8825*T-54.26*T*LN(T)-.001*T**2
+78000*T**(-1); 2000 N !
FUNCTION GGASTI 298.15 +467547.2-26.6011*T-23.33*T*LN(T)+.002515*T**2
-4.683E-07*T**3-105000*T**(-1); 2500 N !
FUNCTION GGASTIO 298.15 +41669.9+17.6243*T-37.04*T*LN(T)-4.85E-04*T**2

```

```

+245000*T**(-1); 2023 N !
FUNCTION GGASTIO2 298.15 -325240.5+110.2779*T-54.32*T*LN(T)-.00101*T**2
+530000*T**(-1); 2130 N !
FUNCTION GLIQT1 298.15 +4134.494+126.63427*T-23.9933*T*LN(T)
-.004777975*T**2+1.06716E-07*T**3+72636*T**(-1); 900 Y
+4382.601+126.00713*T-23.9887*T*LN(T)-.0042033*T**2-9.0876E-08*T**3
+42680*T**(-1); 1155 Y
+13103.253+59.9956*T-14.9466*T*LN(T)-.0081465*T**2+2.02715E-07*T**3
-1477660*T**(-1); 1300 Y
+369519.198-2554.0225*T+342.059267*T*LN(T)-.163409355*T**2
+1.2457117E-05*T**3-67034516*T**(-1); 1941 Y
-19887.066+298.7367*T-46.29*T*LN(T); 4000 N !
FUNCTION GTI101 298.15 -551056.766+252.169378*T-41.994808*T*LN(T)
+327015.164*T**(-1)-.00889792452*T**2+1.0970448E-08*T**3; 2500 N !
FUNCTION GTI203 298.15 -1545045.78+185.96227*T-30.3934128*T*LN(T)
-.099958898*T**2-5.93279345E-06*T**3-117799.056*T**(-1); 470 Y
-1586585.8+937.087*T-147.673862*T*LN(T)-.00173711312*T**2
-1.53383348E-10*T**3+2395423.68*T**(-1); 2115 N !
FUNCTION GTIO2 298.15 -976986.6+484.74037*T-77.76175*T*LN(T)
-67156800*T**(-2)+1683920*T**(-1); 4000 N !
FUNCTION GHSERTI 298.15 -8059.921+133.615208*T-23.9933*T*LN(T)
-.004777975*T**2+1.06716E-07*T**3+72636*T**(-1); 900 Y
-7811.815+132.988068*T-23.9887*T*LN(T)-.0042033*T**2-9.0876E-08*T**3
+42680*T**(-1); 1155 Y
+908.837+66.976538*T-14.9466*T*LN(T)-.0081465*T**2+2.02715E-07*T**3
-1477660*T**(-1); 1941 Y
-124526.786+638.806871*T-87.2182461*T*LN(T)+.008204849*T**2
-3.04747E-07*T**3+36699805*T**(-1); 4000 N !
FUNCTION GTIOX 298.15 +GFCCTI#+GHSEROO#-532988+179.403*T-11*T*LN(T);
6000 N !
FUNCTION GHSERTIC 298.15 -168261.31+293.73187*T-48.0195*T*LN(T)
+819000*T**(-1)-.00272*T**2-2.03E+09*T**(-3); 6000 N !
FUNCTION GFCCTI 298.15 +6000-.1*T+GHSERTI#; 4000 N !
FUNCTION GHSECC 298.15 -17368.441+170.73*T-24.3*T*LN(T)-4.723E-04*T**2
+2562600*T**(-1)-2.643E+08*T**(-2)+1.2E+10*T**(-3); 6000 N !
FUNCTION GBCCTI 298.15 -1272.064+134.71418*T-25.5768*T*LN(T)
-6.63845E-04*T**2-2.78803E-07*T**3+7208*T**(-1); 1155 Y
+6667.385+105.366379*T-22.3771*T*LN(T)+.00121707*T**2-8.4534E-07*T**3
-2002750*T**(-1); 1941 Y
+26483.26-182.426471*T+19.0900905*T*LN(T)-.02200832*T**2
+1.228863E-06*T**3+1400501*T**(-1); 4000 N !
FUNCTION UN_ASS 298.15 +0; 300 N !

```

```

TYPE_DEFINITION % SEQ *!
DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !
DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA /- !

```

```

PHASE GAS:G % 1 1.0 !
CONSTITUENT GAS:G
:C,C101,C102,C2,C201,C3,C302,C4,C5,C60,O,O2,O3,TI,TIO,
TIO2 : !

```

```

PARAMETER G(GAS,C;0) 298.15 +GGASCCT#+RTLNP#; 6000 N REF2 !
PARAMETER G(GAS,C101;0) 298.15 +F4794T#+RTLNP#; 6000 N REF5 !
PARAMETER G(GAS,C102;0) 298.15 +F4815T#+RTLNP#; 6000 N REF5 !
PARAMETER G(GAS,C2;0) 298.15 +F4954T#+RTLNP#; 6000 N REF5 !
PARAMETER G(GAS,C201;0) 298.15 +F5466T#+RTLNP#; 6000 N REF5 !
PARAMETER G(GAS,C3;0) 298.15 +F5510T#+RTLNP#; 6000 N REF5 !
PARAMETER G(GAS,C302;0) 298.15 +F5577T#+RTLNP#; 6000 N REF5 !
PARAMETER G(GAS,C4;0) 298.15 +F5587T#+RTLNP#; 6000 N REF5 !
PARAMETER G(GAS,C5;0) 298.15 +F5696T#+RTLNP#; 6000 N REF5 !

```



```

PARAMETER G(GAS,C60;0)      298.15 +F5719T#+RTLNP#; 6000 N REF5 !
PARAMETER G(GAS,O;0)        298.15 +GGASO#+RTLNP#; 6000 N REF1 !
PARAMETER G(GAS,O2;0)       298.15 +2*GHSEROO#+RTLNP#; 6000 N REF1 !
PARAMETER G(GAS,O3;0)       298.15 +GGASO3#+RTLNP#; 6000 N REF1 !
PARAMETER G(GAS,TI;0)        298.15 +GGASTI#+RTLNP#; 6000 N REF1 !
PARAMETER G(GAS,TIO;0)       298.15 +GGASTIO#+RTLNP#; 6000 N REF1 !
PARAMETER G(GAS,TIO2;0)      298.15 +GGASTIO2#+RTLNP#; 6000 N REF1 !

PHASE A_TIO % 2 1 1 !
CONSTITUENT A_TIO :TI : O : !

PARAMETER G(A_TIO,TI:O;0)    298.15 +GTI1O1#+6687.759+.9994*T;
6000 N REF0 !

PHASE BCC_A2 % 2 1 3 !
CONSTITUENT BCC_A2 :TI% : C,O,VA% : !

PARAMETER G(BCC_A2,TI:C;0)   298.15 +600000+GHSERTIC#+2*GHSECC#; 6000
N REF2 !
PARAMETER G(BCC_A2,TI:O;0)   298.15 -984174.3+559.8598*T-91.23*T*LN(T)-
.007585*T**2+840000*T*(-1); 6000 N REF0 !
PARAMETER G(BCC_A2,TI:VA;0)  298.15 +GBCCTI#; 6000 N REF0 !
PARAMETER G(BCC_A2,TI:C,VA;0) 298.15 -881180+45.5*T; 6000 N REF2 !
PARAMETER G(BCC_A2,TI:O,VA;0) 298.15 -697161+38.155*T; 6000 N REF0 !

PHASE GRAPHITE_A9 % 1 1.0 !
CONSTITUENT GRAPHITE_A9 :C : !

PARAMETER G(GRAPHITE_A9,C;0) 298.15 +GHSECC#; 6000 N REF4 !

PHASE HALITE % 2 1 1 !
CONSTITUENT HALITE :TI,TI+2,TI+3,VA : C,O-2,VA : !

PARAMETER G(HALITE,TI:C;0)    298.15 +GHSERTIC#; 4000 N REF2 !
PARAMETER G(HALITE,TI+2:C;0)  298.15 -400000+GHSERTI#+GHSECC#; 6000 N
REF3 !
PARAMETER G(HALITE,TI+3:C;0)  298.15 -400000+GHSERTI#+GHSECC#; 6000 N
REF3 !
PARAMETER G(HALITE,VA:C;0)    298.15 +1000000+GHSECC#; 6000 N REF3 !
PARAMETER G(HALITE,TI:O-2;0)  298.15 +3000-.05*T+.5*GHSERTI#
+.5*GTIOX#; 6000 N REF1 !
PARAMETER G(HALITE,TI+2:O-2;0) 298.15 +GTIOX#; 6000 N REF1 !
PARAMETER G(HALITE,TI+3:O-2;0) 298.15 +158885.45+15.7134*T
+.5*GTI2O3#; 6000 N REF1 !PARA G(HALITE,VA:O-2;0) 298.15 +0; 6000 N!
PARAMETER G(HALITE,TI:VA;0)   298.15 +GFCCTI#; 6000 N REF1 !
PARAMETER G(HALITE,TI+2:VA;0) 298.15 +3000-.05*T+.5*GHSERTI# +.5*GTIOX#;
6000 N REF1 !
PARAMETER G(HALITE,TI+3:VA;0) 298.15 +6000-.1*T+GHSERTI#; 6000 N REF1 !
PARAMETER G(HALITE,VA:VA;0)   298.15 +10*T; 6000 N REF1 !
PARAMETER G(HALITE,TI,VA:C;0) 298.15 -1000000; 6000 N REF3 !
PARAMETER G(HALITE,TI:C,VA;0) 298.15 -52702-4.6*T; 4000 N REF2 !
PARAMETER G(HALITE,TI:C,VA;1) 298.15 -121367+31.5*T; 4000 N REF2 !
PARAMETER G(HALITE,TI+2,VA:C;0) 298.15 -1100000; 6000 N REF3 !
PARAMETER G(HALITE,TI+2:C,VA;0) 298.15 -120000; 6000 N REF3 !
PARAMETER G(HALITE,TI+2:C,O-2;0) 298.15 -48000; 6000 N REF3 !
PARAMETER G(HALITE,TI+3,VA:C;0) 298.15 -1100000; 6000 N REF3 !
PARAMETER G(HALITE,TI+3:C,VA;0) 298.15 -120000; 6000 N REF3 !
PARAMETER G(HALITE,TI+3:C,O-2;0) 298.15 -200000; 6000 N REF3 !
PARAMETER G(HALITE,TI+3:C,O-2,VA;0) 298.15 -1000000; 6000 N REF3 !
PARAMETER G(HALITE,TI,TI+2:O-2;0) 298.15 -76218.3+18.1321*T; 6000 N REF1 !
PARAMETER G(HALITE,TI+2,VA:O-2;0) 298.15 -334896+7.3928*T; 6000 N REF1 !

```



```

PARAMETER G (HALITE,TI+3,VA:O-2;0) 298.15 -474650-9.8944*T; 6000 N REF1 !
PARAMETER G (HALITE,TI+3:O-2,VA;0) 298.15 -438973+42.0674*T; 6000 N REF1 !
PARAMETER G (HALITE,TI,VA:VA;0) 298.15 +70*T; 6000 N REF1 !

PHASE HCP_A3 % 2 1 .5 !
CONSTITUENT HCP_A3 :TI% : C,O,VA : !

PARAMETER G (HCP_A3,TI:C;0) 298.15 -67577-8.6*T+GHSERTI#+.5*GHSECC#;
6000 N REF2 !
PARAMETER G (HCP_A3,TI:O;0) 298.15 -277514+40.6543*T+GHSERTI#
+.5*GHSECC#; 6000 N REF1 !
PARAMETER G (HCP_A3,TI:VA;0) 298.15 +GHSERTI#; 6000 N REF1 !
PARAMETER G (HCP_A3,TI:C,O;0) 298.15 -10000; 6000 N REF0 !
PARAMETER G (HCP_A3,TI:O,VA;0) 298.15 +817.9; 6000 N REF1 !

PHASE LIQUID % 1 1.0 !
CONSTITUENT LIQUID :C,O,TI,TIO,TIO2,TIO3/2 : !

PARAMETER G (LIQUID,C;0) 298.15 +100000.559+146.1*T
-24.3*T*LN(T)-4.723E-04*T**2+2562600*T**(-1)-2.643E+08*T**(-2)
+1.2E+10*T**(-3); 6000 N REF4 !
PARAMETER G (LIQUID,O;0) 298.15 -2648.9+31.44*T+GHSECC#; 6000 N
REF4 !
PARAMETER G (LIQUID,TI;0) 298.15 +GLIQT#; 6000 N REF4 !
PARAMETER G (LIQUID,TIO;0) 298.15 +77671.8-30.7*T+GTIO1#; 3000 N
REF1 !
PARAMETER G (LIQUID,TIO2;0) 298.15 +61022.4-28.2*T+GTIO2#; 3200 N
REF1 !
PARAMETER G (LIQUID,TIO3/2;0) 298.15 +57073.7-22.8*T+.5*GTIO3#; 3200 N
REF1 !
PARAMETER G (LIQUID,C,TI;0) 298.15 -125409-44.4*T; 6000 N REF2 !
PARAMETER G (LIQUID,TI,TIO;0) 298.15 +121427.1-73.4*T; 6000 N REF1 !
PARAMETER G (LIQUID,TI,TIO;1) 298.15 -77733.9+41.9*T; 6000 N REF1 !
PARAMETER G (LIQUID,TIO2,TIO3/2;0) 298.15 -19200.8; 6000 N REF1 !
PARAMETER G (LIQUID,TIO2,TIO3/2;1) 298.15 +100402.4-48.6*T; 6000 N REF1 !

PHASE RUTILE % 2 1 2 !
CONSTITUENT RUTILE :TI+4 : O-2,VA-2 : !

PARAMETER G (RUTILE,TI+4:O-2;0) 298.15 +GTIO2#; 4000 N REF0 !
PARAMETER G (RUTILE,TI+4:VA-2;0) 298.15 +40000+GHSERTI#; 6000 N REF0 !
PARAMETER G (RUTILE,TI+4:O-2,VA-2;0) 298.15 -90233.9-22.7954*T; 6000 N
REF0 !
PARAMETER G (RUTILE,TI+4:O-2,VA-2;1) 298.15 -89395.3-15.9034*T; 6000 N
REF0 !

PHASE TI10O19 % 2 10 19 !
CONSTITUENT TI10O19 :TI : O : !

PARAMETER G (TI10O19,TI:O;0) 298.15 -9184010.72+5027.55*T
-795.20328*T*LN(T)-.0018836103*T**2-39646.1*LN(T)+8428269.7*T**(-1)
-2.8905886E+08*T**(-2); 6000 N REF0 !

PHASE TI20O39 % 2 20 39 !
CONSTITUENT TI20O39 :TI : O : !

PARAMETER G (TI20O39,TI:O;0) 298.15 -18950760.4+9867.90281*T
-1573.582*T*LN(T)-.0018830976*T**2-39647.965*LN(T)+25267204*T**(-1)
-9.6061736E+08*T**(-2); 6000 N REF0 !

PHASE TI2O3 % 2 2 3 !

```

CONSTITUENT TI2O3 :TI : O : !

PARAMETER G(TI2O3,TI:O;0) 298.15 +GTI2O3#; 6000 N REF0 !

PHASE TI3O2 % 2 3 2 !

CONSTITUENT TI3O2 :TI : O : !

PARAMETER G(TI3O2,TI:O;0) 298.15 -1109130.7+195.8524*T
+3*GHSERTI#+2*GHSEROO#; 6000 N REF0 !

PHASE TI3O5 % 2 3 5 !

CONSTITUENT TI3O5 :TI : O : !

PARAMETER G(TI3O5,TI:O;0) 298.15 -2493574.81-73.26557*T
+23.9073342*T*LN(T)-.420155188*T**2+1.34740141E-04*T**3; 450 Y
-2508055.23+925.801*T-158.99208*T*LN(T)-.0251*T**2; 5000 N REF0 !

PHASE TI4O7 % 2 4 7 !

CONSTITUENT TI4O7 :TI : O : !

PARAMETER G(TI4O7,TI:O;0) 298.15 -3322872.12+2125.25*T
-328.12018*T*LN(T)-.0018905269*T**2-39565.448*LN(T)-1652281.1*T**(-1)
+1.1239302E+08*T**(-2); 6000 N REF0 !

PHASE TI5O9 % 2 5 9 !

CONSTITUENT TI5O9 :TI : O : !

PARAMETER G(TI5O9,TI:O;0) 298.15 -4300008.12+2608.25*T
-406.01398*T*LN(T)-.0018837486*T**2-39644.622*LN(T)+8971.0933*T**(-1)
+46713032*T**(-2); 6000 N REF0 !

PHASE TI6O11 % 2 6 11 !

CONSTITUENT TI6O11 :TI : O : !

PARAMETER G(TI6O11,TI:O;0) 298.15 -5276828.48+3091.68*T
-483.85327*T*LN(T)-.001883476*T**2-39646.437*LN(T)+1692471*T**(-1)
-20421628*T**(-2); 6000 N REF0 !

PHASE TI7O13 % 2 7 13 !

CONSTITUENT TI7O13 :TI : O : !

PARAMETER G(TI7O13,TI:O;0) 298.15 -6253637.01+3575.49*T
-561.69079*T*LN(T)-.0018834938*T**2-39646.136*LN(T)+3376516.5*T**(-1)
-87588297*T**(-2); 6000 N REF0 !

PHASE TI8O15 % 2 8 15 !

CONSTITUENT TI8O15 :TI : O : !

PARAMETER G(TI8O15,TI:O;0) 298.15 -7230525.75+4059.52*T
-639.52544*T*LN(T)-.0018839308*T**2-39642.745*LN(T)+5061210.6*T**(-1)
-1.5478406E+08*T**(-2); 6000 N REF0 !

PHASE TI9O17 % 2 9 17 !

CONSTITUENT TI9O17 :TI : O : !

PARAMETER G(TI9O17,TI:O;0) 298.15 -8207343.14+4543.61*T
-717.36806*T*LN(T)-.0018831257*T**2-39647.955*LN(T)+6744064.3*T**(-1)
-2.218912E+08*T**(-2); 6000 N REF0 !

LIST_OF_REFERENCES

NUMBER	SOURCE
REF2	'Dumitrescu et al. Z. Metallkd. 90 (1999) 7'
REF5	'Base SSUB5'
REF1	'M. Hampl, R. Schmid-Fetzer: Thermodynamic description of the Ti -O system. Int. J. Materials Research (Z. Metallkunde), 106, 439 -453 (2015)'
REF4	'Base PURE5'
REF3	'Unpublished'

!



Etude de la réactivité des dioxydes métalliques du groupe IVb en présence de carbone par une approche (micro)-structurale – Application à la modélisation thermodynamique des diagrammes de phases ternaires Me-C-O (où Me = Ti, Zr, Hf)

Durant ce travail, la réactivité des dioxydes du groupe IVb (TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2) en contact avec du carbone turbostratique a été étudiée afin de comprendre les mécanismes réactionnels de la réduction carbothermique. Cette voie de synthèse a également permis d'obtenir des phases oxycarbures sous forme pulvérulente afin d'étudier les différents domaines de stabilité des solutions solides en fonction de la température de traitement thermique. L'ajout d'oxygène à la structure cristalline des carbures modifie le comportement de ces matériaux au frittage ainsi que leurs propriétés macroscopiques. Par conséquent, la détermination des limites des différentes solutions solides requiert l'utilisation d'une méthodologie précise. En couplant les différentes techniques de caractérisation (analyse chimique élémentaire, DRX, dosage de phases, MET), les compositions des phases oxycarbures synthétisées ont ainsi pu être déterminées. Afin de compléter cette étude, la réactivité de monolithes de carbure de titane en contact avec du dioxyde de titane a été étudiée lors de traitements thermiques de recuit sous charge en atmosphère confinée. L'identification des phases en équilibre constituent des données diagrammatiques nécessaires aux premières tentatives de modélisation thermodynamique des diagrammes de phases ternaires Me-C-O (ou Me = Ti, Zr, Hf) par la méthode semi-empirique CALPHAD.

Mots clés : Oxycarbures des métaux de transition, réduction carbothermique, réactivité, microscopie électronique en transmission, modélisation thermodynamique, diagrammes de phases.

Study of the reactivity of group IVb metallic dioxides in the presence of carbon by a (micro)-structural approach – Application to the thermodynamic modelling of ternary phase diagrams Me-C-O (where Me = Ti, Zr, Hf)

During this work, the reactivity of group IVb dioxides (TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2) in contact with turbostratic carbon has been investigated in order to understand the reactional mechanisms of the carbothermal reduction. This way of synthesis has also allowed us to obtain oxycarbides phases in powder form to study the different stability domains of solids solutions with respect to the temperature of heat treatment. The addition of oxygen within the crystalline structure modifies the sintering behaviour of these materials and also their macroscopic properties. Consequently, the determination of solid solution boundaries requires an accurate methodology. A broad panoply of characterization techniques are coupled (Elemental analysis, XRD, Quantification of phases, TEM) to determine the compositions of oxycarbide phases. In order to complete this study, the reactivity of titanium carbide monoliths in contact with titanium dioxide has been studied during heat treatments of annealing under pressure in confined atmosphere. The identification of phases in equilibrium constitutes diagrammatic data which are necessary for the preliminary attempts of thermodynamic modeling of ternary phases diagrams Me-C-O (where Me = Ti, Zr, Hf) using the semi-empirical CALPHAD method.

Keywords : Transition metal oxycarbides, carbothermal reduction, reactivity, transmission electron microscopy, thermodynamic modeling, phases diagrams.

